АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

6808—10215

*

№ 3 1958

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ 1
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Общие вопросы 2
Некоторые вопросы субатомного строения вещества 3
Атом 4
Молекула. Химическая связь 5
Кристаллы 23
Жидкости. Аморфные тела. Газы 35
Радиохимия. Изотопы 36
Термодинамика. Термохимия. Равновесия. Физико-химический анализ. Фазовые переходы 37
Кинетика. Горение. Взрывы. Топохимия. Катализ 46
Радиационная химия. Фотохимия. Теория фотографического процесса 58
Растворы. Теория кислот и оснований . . . 59
Электрохимия 62
Поверхностные явления. Адсорбция. Хроматография. Ионный обмен 68
Химия коллоидов. Дисперсные системы . . 71
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 73
КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ 81
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Общие вопросы 91
Анализ неорганических веществ 99
Анализ органических веществ 112
ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ 125
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Общие и теоретические вопросы органической химии 131
Синтетическая органическая химия 142
Природные вещества и их синтетические аналоги 205
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
Общие вопросы 239
Процессы и аппараты химической технологии 239
Контрольно-измерительные приборы. Автоматическое регулирование 251
Коррозия. Защита от коррозии 255
Подготовка воды. Сточные воды 270
Техника безопасности. Санитарная техника . . 277
Химико-технологические вопросы ядерной техники 282
Элементы. Окислы. Минеральные кислоты, основания, соли . . . .
Удобрения . . . .
Люминесцентные материалы . . . .
Производство катализаторов и сорбентов . .
Электрохимические производства. Электроосаждение. Химические источники тока
Керамика. Стекло. Вяжущие вещества. Бетон
Получение и разделение газов . . . . . .
Промышленный органический синтез . . .
Промышленный синтез красителей . . .
Лекарственные вещества. Витамины. Антибиотики . . . .
Пестициды . . . .
Душистые вещества. Эфирные масла. Парфюмерия и косметика . . . .
Фотографические материалы . . . .
Взрывчатые вещества. Пиротехнические составы. Средства химической защиты .
Переработка твердых горючих ископаемых
Переработка природных газов и нефти. Моторное и ракетное топливо. Смазки . . .
Лесохимические производства. Гидролизная промышленность . . . .
Жиры и масла. Воски. Мыла. Моющие средства. Флотореагенты . . . .
Углеводы и их переработка . . . .
Бродильная промышленность . . . .
Пищевая промышленность . . . .
Синтетические полимеры. Пластмассы . .
Лаки. Краски. Лакокрасочные покрытия .
Каучук натуральный и синтетический. Резина
Искусственные и синтетические волокна .
Целлюлоза и ее производные. Бумага . .
Крашение и химическая обработка текстильных материалов . . . .
Кожа. Мех. Желатина. Дубители. Технические белки . . . .
ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ . . . .
НОВЫЕ КНИГИ, ПОСТУПИВШИЕ В РЕДАКЦИЮ . . .
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ . . . .
УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ . . . . .

Адрес редакции: Москва, Д-219, Балтийский поселок, к. 42-Б

2-я ТИПОГРАФИЯ
Издательства Академии Наук СССР
Москва, Шубинский пер., д. 10

При обнаружении недостатков
в книге просим возвратить книгу
вместе с этим ярлыком для обмена

Р

Реф

6808.
ми
хи
Би
6809.
ско
Ж.
6810.
л о
За
Об
6811.
Г р
19
6812.
све
П.
19
Об
шенн
6813.
фо
Ж.
2,
Об
6814
с
К
рево
6815
ск
32
6816
ми
№
Об
6817
Ве
П
за
ре
ж.
6818
в
хи

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 6808—10215 № 3 10 февраля 1958 г.

I

(Рефераты 6808—7790)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

6808. **Основные направления и итоги развития химии в СССР за сорок лет.** Домнин Н. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 10, 2609—2629
Библ. 48 назв. Д. Т.

6809. **Основные достижения советской неорганической химии за 40 лет.** Звягинцев О. Е., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 10, 2281—2303

6810. **Успехи советской кристаллографии.** Стулов Н. Н., Шафрановский И. И., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 5, 595—606
Обзор за 40 лет. Д. Т.

6811. **Развитие минералогии в СССР за 40 лет.** Григорьев Д. П., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, 86, № 5, 539—557

6812. **Работы советских ученых в области действия света на кристаллы галоидного серебра.** Мейкляр П. В., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, № 5, 389—399
Обзор (за 40 лет) важнейших исследован, выполненных физ. методами. Библ. 104 назв. Д. Т.

6813. **Работы советских ученых в области теории фотографических эмульсий.** Чибисов К. В., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, № 5, 372—389
Обзор (за 40 лет) важнейших работ. Библ. 116 назв. Д. Т.

6814. **Развитие коллоидной химии в СССР.** Думанский А. В., Коллоидн. ж., 1957, 19, № 5, 529-533
К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Д. Т.

6815. **Развитие биохимии в СССР за сорок лет Советской власти.** — Вопр. мед. химии, 1957, 3, № 5, 323—331

6816. **Некоторые итоги и задачи советской биохимии.** Северин С. Е., Вестн. АН СССР, 1957, № 10, 66—70
Общий обзор за 40 лет. Д. Т.

6817. **Биохимия в Украинской ССР за 40 лет после Великой Октябрьской социалистической революции.** Палладин А. В. (Біохімія в Українській РСР за 40 років після Великої Жовтневої соціалістичної революції. Палладін О. В.), Укр. біохім. ж., Укр. биохим. ж., 1957, 29, № 3, 263—274 (укр.)

6818. **Развитие электрохимической промышленности в СССР за 40 лет.** Алабышев А. Ф., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 10, 1484—1495

6819. **40 лет советской науки в области химии и технологии силикатов.** Будников П. П., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 10, 1425—1439

6820. **Советская стекольная промышленность за 40 лет.** Загорчик М. М., Стекло и керамика, 1957, № 10, 29—32

6821. **Химико-фармацевтическая промышленность за 40 лет.** Натрадзе А. Г., Мед. пром-сть СССР, 1957, № 10, 5—13

6822. **40 лет советской фотографии и кинематографии.** — Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, № 5, 321—324

6823. **Газовая промышленность к 40-летию Великого Октября.** Кортунов А. К., Газ. пром-сть, 1957, № 11, 1—3

6824. **Сахарная промышленность к 40-й годовщине Великого Октября.** — Сахарная пром-сть, 1957, № 10, 1—3

6825. **Сырьевая база сахарной промышленности к 40-летию Советской власти.** Фридман С. Е., Селюк И. А., Сахарная пром-сть, 1957, № 10, 10—13

6826. **Сахарная промышленность западных областей Украины в период капитализма.** Паламарчук М. М., Сахарная пром-сть, 1957, № 10, 13—16

6827. **Спиртовая и ликеро-водочная промышленность за 40 лет. Спиртовая промышленность.** Кузнецов Н. М. **Ликеро-водочная промышленность.** Арефьев И. И., Фаерштерн Я. Д., Спирт. пром-сть, 1957, № 7, 1—10; 10—18

6828. **Достижения спиртовой и ликеро-водочной промышленности за годы Советской власти.** Денщиков М. Т., Спирт. пром-сть, 1957, № 7, 37—40

6829. **Развитие техники спиртового производства.** Фертман Г. И., Спирт. пром-сть, 1957, № 7, 25—30
Исторический очерк (дореволюционная Россия и СССР). Д. Т.

6830. **Работы Всесоюзного научно-исследовательского института спиртовой и ликеро-водочной промышленности.** Фремель В. Б., Яровенко В. Л., Спирт. пром-сть, 1957, № 7, 18—24
К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Д. Т.

6831. Ленинградский ликеро-водочный завод к 40-летию Октября. Степанов И. А., Азрелович С. С., Спирт. пром-сть, 1957, № 7, 40—46

6832. Всесоюзный научно-исследовательский институт холодильной промышленности им. А. И. Микояна. Кобулашвили Ш., Холодильная техника, № 3, 7—12

К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Обзор деятельности ин-та за 27 лет. Д. Т.

6833. Государственный институт проектирования холодильников, заводов сухого льда и фабрик мороженого. Максимов П., Гиндлин И., Холодильная техника, 1957, № 3, 22—26

К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Обзор деятельности ин-та с 1931 г. Д. Т.

6834. Роль научно-технического общества в развитии холодильной техники. Прилуцкий Д., Холодильная техника, 1957, № 3, 38—39

К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Очерк деятельности Всес. научного инж.-технич. об-ва холодильщиков (с 1931 г.). Д. Т.

6835. Ленинградский технологический институт холодильной промышленности. Беров Н., Холодильная техника, 1957, № 3, 28—31

К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Краткий очерк развития ин-та и его деятельности за 26 лет. Д. Т.

6836. Московский институт народного хозяйства им. Плеханова. Ледовских С., Холодильная техника, 1957, № 3, 34

К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Заметка о деятельности ин-та, в частности в области холодильной технологии. Д. Т.

6837. Одесский технологический институт пищевой и холодильной промышленности. Мальский А., Чайковский В., Мельцер Л., Чуклин С., Холодильная техника, 1957, № 3, 32—33

К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Общий обзор учебной и научной деятельности. Д. Т.

6838. Технический прогресс в овощесушильной промышленности. Генин С. А., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 10, 42—45

Краткий очерк (к 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции). Д. Т.

6839. Консервный комбинат имени Микояна в станице Крымской — стройка первой пятилетки. Петропавловский Е. И., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 10, 37—39

Очерк развития (с 1930 г.). Д. Т.

6840. Рост консервной промышленности Армении за годы Советской власти. Айзенберг В. Я., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 10, 27—29

6841. Консервная промышленность Грузии. Сакварелидзе П. В., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 10, 31—32

черк развития. Д. Т.

6842. От кустарного промысла — до ведущей в республике отрасли промышленности. Жук Я. А., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 10, 22—26

К 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции. Краткий очерк возникновения и развития консервной пром-сти в Молдавской ССР. Д. Т.

6843. Тысячи специалистов для производства. Лепилкин А., Мясная индустрия СССР, 1957, № 5, 24—26

Сведения о развитии и деятельности. Моск. технологич. ин-та мясной и молочной пром-сти (к 40-летию Великой Октябрьской социалистической революции). Д. Т.

6844 К. Вопросы политехнического обучения в преподавании химии. Глориозов П. А., Дризовская Т. М., Цветков Л. А., Шаповаленко С. Г., Эпштейн Д. А. М., Акад. пед. наук РСФСР, 1957, 426 стр., илл., 7 р. 5 к.

6845 К. Кабинет естествознания (физики, химии, биологии) в семилетней школе. Изд. 2-е, переработ. **Глазырин А. И., Козырь И. В., Парменов К. Я.,** М., Акад. пед. наук РСФСР, 1957, 314 стр., илл., 5 р. 35 к.

6846 К. Организация и методика проведения химического эксперимента в школе (Из опыта работы школ БССР). **Гацко Г. Н.** (Арганізацыя і методыка правядзення хімічнага эксперыменту у школе. (З вопыту работы школ БССР). Гацко Г. Н.), Мінск, Дзярж. вуч.-пед. выд-ва БССР, 1957, 163 стар., іл., 3 р. 30 к. (белорусск.)

6847 К. Альбом по химии для привития экспериментальных навыков учащимся. Зданчук Г. А., Куйбышевск. гор. ин-т усоверш. учителей. Куйбышев, 1957, 28 стр., илл.

См. также: Стат. методы 7513, 7514, 7518, 8210, 8213, 8215, 8686, 9338. Новый элемент 7357. Ат. веса 6848, Классиф., номенкл., терминология: реология 6825; граниты 7158; электрохимия 7293; орг. химия 8190; коррозия 8413; цементы 8773; взрывч. в-ва 9180; пластмассы 9786; винные дрожжи 3107 Бх. История: биохимия в Харьк. ун-те и мед. ин-те 2697 Бх. Персоналии: Хиншелвуд С. 7182. Институты: коррозия 8437, 8438. Ассоциации: коррозия 8358; огнеупоры 8706; топливо 9187. Конференции: рост кристаллов 7084; коррозия 8358; обеззараж. атмосферы 8543; эф. масла 9138; переработка с.-х. прод. 9471; пивов. пром-сть 9525, 9526; пищ. пром-сть 9594, 9753; кожев. произ-во 10128; полимеры 10213; биохимия микробов 3196 Бх; диабет 3647 Бх; синт. лек. в-ва 3936 Бх. Уч. лит-ра: физ. химия 6853; орг. химия 8050; проц. и апп. хим. технол. 8308, 8309; фарм. химия 9013; лакокрас. произ-во 9911. Стандартизация: 8208, 8248, 9922. Примен. сч.-реш. устройств 6997, 8341.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Найдинг*

6848. Международные атомные веса. Абеледо (Pesos atomicos internacionales. Abeledo Carlos A.), An. Asoc. quím. argent., 1956, 44, № 4, 226—229 (исп.)

Приведена таблица атомных весов за 1955 г. В. Ш.

6849. О производных понятиях вещества. Ланге (On derived concepts of material. Lange E.), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, 52—58 (англ.)

Рассмотрены способы отнесения физ. и хим. величин к единице массы (*г*) или к грамм-атому и молю в-ва и проанализированы ур-ния, связывающие соответствующие величины. И. Слоним

6850. Микрометод для определения молекулярных весов растворенных веществ посредством прямого определения давления пара (тензиметрический метод). Гизель, Хамбергер (Die Mikro-

Molekulargewichtsbestimmung geeoster Substanzen durch direkte Dampfdruckmessungen (Tensimetrische Methode). Gysel H., Hamberger K.), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 254—268 (нем.; рез. англ., франц.)

6851. **О феноменологической теории вязко-упругих свойств. I. Основные положения линейной скалярной теории релаксации.** Кестнер, Шлоссер (Zur phänomenologischen Theorie der Visko-Elastizität. I. Die Grundbeziehungen der linearen skalaren Relaxations theorie. Kästner Siegfried, Schlosser Eckard), Kolloid-Z., 1957, 152, № 2, 116—121 (нем.)

6852. **Перевод таблицы реологической классификации, включенной в «Доклад о принципах реологической номенклатуры».** Бюргерс, Скотт-Блэр ((Traduction du tableau de classification rhéologique terminant le «Report on the principles of rheological nomenclature». Burgers J. M., Scott Blair G. W.), Cahier Groupe franc. étu des rhéol., 1957, 1, № 20, 20—25 (франц.)

6853 К. **Физическая химия. 2. Растворы. Электрохимия. Химическая кинетика.** Кокочашвили В. И., Тбилиси, Ун-т, 1956, XI, 899 стр., илл., 17 р. 30 к. (груз.)

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СУБАТОМНОГО СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Редактор *Г. А. Соколик*

6854. **О значении спина ядра Fe^{57}.** Гарифьянов Н. С., Зарипов М. М., Козырев Б. М., Докл. АН СССР, 1957, 113, № 6, 1243

Исследовался парамагнитный резонанс в Fe^{57}. Полученные данные указывают на величину ядерного спина Fe^{57}, равную $^1/_2$. Константа сверхтонкой структуры имеет величину порядка 10*гсµ*. Увеличение константы сверхтонкой структуры по сравнению с данными по исследованию соединений, в которых связи Fe^{3+} чисто ионного происхождения, объясняется наличием возбужденных состояний ($3d^34s$). Г. Соколик

6855. **Правила отбора по изотопическому спину. IX. Состояния O^{16} с E 9,58 Мэв. X. Возбужденное состояние ядра Ne^{20} с энергией 7,18 Мэв.** Топпел, Блум, Уилкинсон (Isotopic spin selection rules. IX. The 9.5 8mev state of ^{16}O. X. The 7.18 mev state of ^{20}Ne. Toppel B. J., Bloom S. D., Wilkinson D. H.), Philos. Mag., 1957, 2, № 13, 57—60, 61—62 (англ.)

I. Изучалась р-ция $C^{12}(\alpha, \gamma)O^{16}$. Исследовано состояние со спином 1, изотопич. спином $T = 0$ и E 9,58 *Мэв*. Переход из 9,58 *Мэв* состояния на основное запрещен правилами отбора по изотопич. спину. Г. Соколик

II. С помощью сцинтилляционного счетчика с кристаллом NaJ сделана попытка зарегистрировать γ-лучи при переходе между уровнями ядра Ne^{20} 3^- с E 7,18 *Мэв* и 2^+ с E 1,63 *Мэв*. Эти уровни имеют одинаковый изотопич. спин и γ-переход $E1$ между ними запрещен. Для возбуждения верхнего уровня был использован резонанс р-ции O^{16} (α, γ) Ne^{20} при E_α 3,05 *мэв*. Часть VIII см. РЖхим., 1957, 36759. О. Бриль

6856. **Теоретическая оценка влияния характера четырехфермионного взаимодействия на вероятность захвата µ-мезона.** Толхок, Лёйтен (A theoretical estimate of the influence of the character of the four-fermion interaction on the muon capture rate. Tolhoek H. A. Luyten J. R.), Nucl. Phys., 1957, 3, № 5, 679—688 (англ.)

Вычисляются вероятности захвата µ-мезонов ядрами от Ca до Ni для ферми-взаимодействия и взаимодействия Гамова-Теллера в предложении оболочечной структуры ядер. В. Карпман

6857. **Неупругое рассеяние нейтронов деления на ядрах U.** Бхандари, Джайн (Inelastic scattering of fission neutrons in uranium. Bhandari R. C., Jain R. D.), J. Nuclear Energy incl. Sov. Atom. Energy, 1957, 4, № 3, 326,328 (англ.)

Вычислены энергетич. распределения нейтронов, неупруго-рассеянных ядрами U^{235}. Энергия первичных нейтронов принималась равной 2 *Мэв* (средняя энергия нейтронов деления), а плотность уровней возбужденного U^{235} вычислялась на основании различных моделей. Проведено сравнение результатов вычислений с эксперим. энергетич. распределением нейтронов в центре реактора на быстрых нейтронах. И. Н. С.

6858. **Скорости термоядерных реакций.** Томпсон (Thermonuclear reaction rates. Thompson W. B.), Proc. Phys. Soc., 1957, B70, № 1, 1—5 (англ.)

Показано, что скорости термоядерных р-ций двух газов, находящихся в тепловом равновесии и имеющих плотности n_1 и n_2 ядер в единице объема, можно записать как n_1, n_2 $(\overline{\sigma v})$, где $\overline{\sigma v}$ — усредненное произведение сечения р-ции и относительной скорости частиц. Для любой термоядерной р-ции скорость р-ции является функцией одной только т-ры. Эти зависимости приведены графически для целого ряда экзотермич. р-ций между легкими ядрами. Резюме автора

6859. **Изучение фоторасщепления O^{16} при помощи сцинтилляционного спектрометра.** Свантессон (A scintillation spectrometer study of the photodisintegration of O^{16}. Svantesson N. L.), Nucl. Phys., 1957, 3, № 2, 273—298 (англ.)

Изучались р-ции фоторасщепления O^{16} $(\gamma, p\gamma')N^{15}$ и $O^{16}(\gamma, n\gamma')O^{15}$. Для возбуждения ядер мишени использовано тормозное излучение с E (макс.) до 30 *Мэв*. Фотоны регистрировались люминесцентным спектрометром. Переходы на эти 2 уровня и на основной уровень наблюдались только при энергиях возбуждения 20,0—22,5 *Мэв*. В диапазоне 22,5—25,0 *Мэв* наблюдались, кроме того, переходы на уровни 7, 9 и 10—11 *Мэв*. Для диапазона 20—25 *Мэв* σ_{int} составляет примерно 0,1 *Мэв барн*, отношение значений σ_{int} для р-ций (γ, *p*) и (γ, *n*) примерно равно 3 : 2. Измерено также сечение упругого ядерного рассеяния фотонов; с учетом этих данных полное сечение поглощения фотонов в диапазоне до 40 *Мэв* оказалось равным 0,3 *Мэв·барн* Резюме авторов

6860. **Подавление мезонного распада связанного гиперона в связи с принципом Паули.** Примаков (Exclusion principle inhibition of bound hyperon mesonic decay. Primakoff H.), Nuovo cimento, 1956, 3, № 6, 1394—1399 (англ.; рез. итал.)

См. РЖФиз, 1957, 24740.

6861. **Нарушение четности.** Моррисон (The overthrow of parity. Morrison Phillip), Scient. Amer., 1957, 196, № 4, 45—53 (англ.)

Научно-популярная статья.

6862. **Некоторые замечания о взаимодействии покоящихся K^--частиц.** Блатт, Батлер (Some comments on *K*-interactions at rest. Blatt J. M., Butler S. T.), Nuovo cimento, 1956, 3, № 2, 409—423 (англ.; рез. итал.)

См. РЖФиз, 1957, 24729.

6863. **Наши сведения об элементарных частицах.** Лорман, Винцелер (Unsere Kenntnisse über Elementarteilchen. Lohrmann E., Winzeler H.), Angew. Chem., 1957, 69, № 13-14, 449—456 (нем.)

Обзорная статья. Приведена таблица элементарных частиц, известных в настоящее время. Библ. 11 назв. Г. Соколик

См. также: Элементарные частицы, атомное ядро 6874, 6875. Радиоактивные изотопы 7096—7115

АТОМ

Редактор *Н. М. Яшин*

6864. Заметки по поводу современного состояния теории электронных ансамблей. Додель (Note sur l'état actuel de la théorie du cortège électronique. Daudel R.), Colloq. internat. Centre nat. rech. scient., 1955, 54, 7—12 (франц.; рез. англ.)

Дан общий обзор основных методов построения ψ-функции ансамбля атомных электронов. Описывается новый метод исследования корреляций электронов в ансамбле. С этой целью автор вводит новую положительную величину, называемую «расслоением» пространства: $\eta = (p - \Sigma P_i)/p$, где p — число ячеек, на которое разбивается пространство, и P — вероятность находится в ячейке только одному электрону. Эта величина определяется при помощи ψ-функции ансамбля, причем тип выбранной ψ-функции мало существенен. Знание «расслоения» пространства при всех физически различных способах его разбиения на ячейки автор считает достаточным для изучения строения электронного ансамбля. А. Чичерин

6865. Основное состояние атома He. Киносита (Ground state of the helium atom. Kinoshita Toichiro), Phys. Rev., 1957, 105, № 5, 1490—1502 (англ.)

Аналогично Хиллераасу с помощью вариационного метода вычисляется энергия основного состояния атома He, однако волновая функция представляется рядом, содержащим отрицательные степени координат. Это достигается тем, что вместо координат Хиллераас $s = r_1 + r_2$, $u = r_{12}$, $t = r_2 - r_1$, вводятся новые s, $p = u/s$, $q = t/u$, имеющие различные области изменения. Волновая функция с 29 вариационными параметрами удовлетворяет ур-нию Шредингера для атома He и граничным условиям: конечность интегралов от ψ^2 и $\sigma^2\psi/\sigma x^2$. Для более быстрой сходимости автор вводит новую функцию φ: $\psi(s, u, t) = \varphi(ks, ku, kt)$ и варьирует k наряду с другими параметрами. Для оценки нижнего предела основного уровня автор использует ф-лу Темпля $E_0 \geqslant \bar{\lambda} - \sigma/(E_1 - \bar{\lambda})$, где $\bar{\lambda}$ — вариационная энергия. Нижний предел $\bar{\lambda}$ найден экстраполяцией кривой $(\sigma, \bar{\lambda})$, вычисленной с помощью ряда функций, близких к функции основного состояния (вариацией малого параметра); $\bar{\lambda} = -2{,}9037225$ ат. ед. С помощью же тех волновых функций с различным числом вариационных параметров вычислены релятивистские и массовая поправки, которые равны —0,57, —4,78 $см^{-1}$. Как показывают расчеты, правильные поправки можно получить по функциям, содержащим более 18 параметров. Вместе с этими поправками величина ионизационного потенциала равна 198311,61 $см^{-1}$. С учетом лэмбовского сдвига (—1,23 $см^{-1}$), найденного с 6 параметрич. функциями, теоретич. значение потенциала ионизации (198310,38 $см^{-1}$), хорошо согласуется с эксперим. величиной. Дальнейшее улучшение теоретич. результатов может быть получено с учетом и логарифмич. членов. А. Зимин

6866. 20-параметрические собственные функции и значения энергий основных состояний He и He-подобных ионов. Харт, Херцберг (Twenty-parameter eigenfunctions and energy values of the ground states of He and He-like ions. Hart J. F., Herzberg C.)., Phys. Rev., 1957, 106, № 1, 79—82 (англ.)

С помощью 20-параметрич. вариационных функций Хиллераас вычисляются энергии основных состояний He-подобных ионов: H^-, He, Li^+, B^{3+}, O^{6+}, Ne^{8+}, Mg^{10+}, причем учтены поляризационные массовые поправки. Нерелятивистские значения энергий равны соответственно: 6060,03; 198311,2; 610066,0; 2091693; 5959969; 9636155; 14190224 $см^{-1}$. Сравнение с расчетами с 10-, 24- и 39-параметрич. функциями показывает, что приближение к эксперим. значениям с ростом числа параметров слишком медленное. Это указывает на необходимость включения в волновую функцию качественно новых членов (рассматриваемые здесь члены представляют собой положительные степени координат). Сравнение результатов различных авторов показывает, что релятивистские поправки сильно зависят от вида функций, так что для определения их необходимо дальнейшее уточнение экспериментов. А. Зимин

6867. Модель поглотителя из атомов водорода. Юст (Ein Absorbermodell aus Wasserstoffatomen. Just Kurt), Z. Phys., 1955, 140, № 1, 16—35 (нем.)

6868. Применение вариационного метода к проблемам атомного рассеяния. 4. Возбуждение 2^1S- и 2^3S-состояний гелия электронным ударом. Месси, Моисевич (The application of variational methods to atomic scattering problems. 4. The excitation of the 2^1 S and 2^3S states of helium by electron impact. Massey H. S. W., Moiseiwitsch B. L.), Proc. Roy. Soc., 1954, A227, № 1168, 38 51 (англ.)
См. РЖФиз, 1956, 3561. Ч. 3 см. РЖХим, 1956, 38323.

6869. Статистическая теория влияния давления на спектральные линии. Бержон, Водар (Théorie statistique de l'éffet de pression sur les raies spectrales. Bergeon René, Vodar Boris), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 2, 172—174 (франц.)
См. РЖФиз, 1956, 17958.

6870. Исследования по технике непрерывного спектра рентгеновских лучей. II. Универсальная формула для интегрального массового коэффициента поглощения μ/ρ рентгеновских и γ-лучей. Тельес-Пласенсия (Etudes sur le spectre continu «technique» des rayons X. II. Formule universelle pour les coefficients d'absorption massique globale. μ/ρ des rayons X et γ. Tellez-Plasencia H.), J. phys. et radium, 1955, 16, № 8-9, 709—712 (франц.)

Для коэф. поглощения построена полуэмпирич. ф-ла $\lg(\mu/\rho)_k = a + b\lg\lambda + m \cdot 10^{n(-\lg\lambda)p}$ в зоне K-поглощения и $\lg(\mu/\rho)_L = k + q\lg\lambda$ в зоне L-поглощения. Используя большое число эксперим. данных, автор нашел эмпирич. зависимость всех коэф. от атомного номера z. Полученные ф-лы справедливы для $z > 10$. Часть I см. РЖФиз, 1957, 24295. А. Чичерин

6871. Теория эффекта Штарка в неоднородном поле. II. Случай атома водорода. Кейрель (Theorie de l'effet Stark dans un champ non uniforme. II. Cas de l'atome d'hydrogene. Cayrel Roge), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 6, 603 -605 (франц.)

Рассматривается расщепление уровней водородоподобного атома под действием возмущающего кулонова поля соседнего иона. Расчет ведется в параболич. координатах. Вследствие неоднородности возмущающего поля в величину смещения уровней с различными параболич. квантовыми числами входит не только разность этих чисел, но и квадрат их разности, а также и постоянное слагаемое. Поэтому интервал между последовательными расщепившимися уровнями возрастает в арифметич. прогрессии. Вычислено соответствующее изменение коэф. поглощения для крыльев линий серии Бальмера. Автор полагает, что полученные ф-лы можно проверить, исследуя излучение звезд класса A в области крыльев линий серии Бальмера. Часть 1 см. РЖФиз, 1956, 35806. А. Чичерин

6872. Новые измерения длин волн красного излучения нейтрального атома кислорода $^1D_2 \rightarrow {}^3P_1$ и

$^1D_2 \rightarrow {}^3P_1$ **в свечении ночного неба.** **Кабанн, Дюфе** (Nouvelles mesures de la longuer d'onde des radiations rouges $^1D_2 \rightarrow {}^3P_2$ и $^1D_2 \rightarrow {}^3P_1$ de l'atome neutre d'oxygène dans la lumière du ciel nocturne. Cabannes Jean, Dufay Jean), C. r. Acad. Sci., 1955, 240, № 6, 573—576 (франц.)

Обсуждаются результаты экспериментов, проведенных авторами в 1950—1952 гг. Измерения спектра O I дают для перехода $^1D_2 \rightarrow {}^3P_2$ длину волны 6300,308 ± ±0,004; для перехода $^1D_2 - {}^3P_1$ 6363,79 ± 0,0045 A.

А. Чичерин

6873. **Определение интенсивностей линий сателлитов в серии L_α элементов с атомным номером от 73 до 92 включительно. Гомес-Феррейра** (Détermination de l'intensité des bandes satellites des raies L_α des éléments de nombre atomique compris entre 73 et 92. Gomes Ferreira José), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 25, 1929—1932 (франц.)

Для большого числа элементов с атомными весами от 73 до 92 измерялись интенсивности двух линий сателлитов серии L_α: с частотой, большей, чем частота L_{α_1}, и с частотой, средней между частотами L_{α_1} и L_{α_2}. В последнем случае результаты имеют малую точность ввиду слабой интенсивности исследуемой линии, лежащей между двумя интенсивными близко расположенными линиями. В первом случае интенсивность, выраженная в процентах от интенсивности линии L_{α_1}, возрастает от 15% при $z = 73$ до 64% при $z = 81$, а затем убывает до 36% при $z = 92$. Результаты согласуются с результатами других авторов. А. Ч.

6874. **Изотопические смещения в спектре стронция. Хьюз** (Isotope shifts in the spectra of strontium. Hughes R. H.), Phys. Rev. 1957, 105, № 4, 1260—1261 (англ.)

С помощью интерферометра Фабри — Перо и разрядной трубки с полым катодом изучались изотопич. смещения между обогащенными образцами четных изотопов стронция (Sr^{88}, Sr^{86} и Sr^{84}) в спектрах Sr I и Sr II. Измерения показали, что изотопич. смещения обусловлены целиком массовым эффектом (нормальное и специфич. смещения). В пределах ошибок эксперимента величина изотопич. смещения между Sr^{88} и Sr^{86} равна изотопич. смещению между Sr^{86} и Sr^{84}. Вычислены величины массового специфич. смещения. Наличие большего специфич. смещения в $5p^2\ {}^3P$ указывает на примесь к этому терму состояния $4d^2\ {}^3P$.

Н. Яшин

6875. **Отношение магнитных моментов In^{115} и In^{113}. Райс, Паунд** (Ratio of the magnetic moments of In^{115} and In^{113}. Rice Michael, Pound R. V.), Phys. Rev., 1957, 106, № 5, 953 (англ.)

Методом магнитного резонанса сделано новое измерение величины отношения магнитных резонансных частот In^{115} и In^{113} в р-ре $In(ClO_4)_3$. Для отношения ядерных магнитных моментов получено $\mu(In^{115})/\mu(In^{113}) = 1{,}0021437 \pm 0{,}0000012$. Принимая, что величина сверхтонкой аномалии $\Delta = (a_1/\mu_1)(\mu_2/a_2) - 1$, где a — величина сверхтонкого расщепления, причем значки 1 и 2 относятся соответственно к легкому и тяжелому изотопам, получено $\Delta_{1/2} = (+7{,}5 \pm 1{,}3)\cdot 10^{-6}$ и $\Delta_{3/2} = (-23{,}8 \pm 1{,}3)\cdot 10^{-6}$ (значки при Δ $^1/_2$ и $^3/_2$ определяют соответствующие электронные состояния).

Н. Яшин

6876. **Исправление к статье: Гёинг, Мейер, Мейнен «Непрерывный спектр ртутной лампы сверхвысокого давления»** (Berichtigung. Göing W., Meier H., Meinen H.), Z. Phys., 1955, 141, № 5, 659 (нем.)

К РЖХим, 1956, 49801.

См. также: Атомные веса 6848. Сверхтонкая структура 6854. Структура атома 6893

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редакторы *Д. А. Бочвар, А. А. Мальцев*

6877. **Эффект Штарка в линейных ротаторах в сильном поле. Питер, Страндберг** (High-field Stark effect in linear rotors. Peter Martin, Strandberg M. W. P.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1657—1659 (англ.)

Для вычисления эффекта Штарка в линейном жестком ротаторе для случая, в котором электрич. энергия велика по сравнению с вращательной, была использована теория стационарного возмущения. Метод проверен по точным значениям энергии, которые были вычислены для этой цели. Возможно распространение метода на эффект Штарка в обычном ротаторе.

Резюме авторов

6878. **Альтернативный метод расчета самосогласованных молекулярных орбит. Брион, Лефевр, Мозер** (Alternative method for calculating SCF orbitals. Brion H., Lefebore R., Moser C. M.), J. Chem. Phys., 1955, 23, № 10, 1972 (англ.)

На основе результатов работы (РЖХим, 1956, 3128) отмечается, что приближенные самосогласованные МО могут быть построены по методу диагонализации матрицы взаимодействия ограниченного числа конфигураций, построенных из МО некоторого нулевого приближения (напр., простого метода МО — ЛКАО). Такой метод позволяет избегать введения множителей Лагранжа, необходимых для обеспечения ортогональности отдельных МО в обычном методе построения самосогласованных МО. Отмечаются обнаруженные авторами свойства спаренности МО в некоторых альтернантных молекулах (рассмотренных в полуэмпирич. приближении).

Т. Ребане

6879. **Способ избежать трудных интегралов в вычислениях молекулярной структуры. Хузинага** (A device to avoid difficult integrals in calculations on molecular structure. Huzinaga Sigeru), Progr. Theoret. Phys., 1955, 14, № 5, 492—495 (англ.)

Предлагается описывать все электроны молекулы относительно одного центра, соответствующим образом выбранного в молекуле. Этот метод применяется для расчета энергии основных состояний H_2^+ и H_2. Так, напр., для иона водорода H_2^+ волновая функция находится в виде $\Psi(r,\theta,\varphi) = c_1\varphi_1(r,\theta,\varphi) + c_2\varphi_2(r,\theta,\varphi)$, где $\varphi_1 = N(1, \zeta)\ \exp(-\zeta r)\ Y_{00} + \alpha N(n, \zeta')\ r^{n-1} \times \exp(-\zeta' r) Y_{00}$ $\varphi_2 = N(n, \zeta') r^{n-1}\ \exp\ (\zeta' r) Y_{20}(\theta,\varphi)$ $Y_{00} = [1/4\pi)^{1/2}$, $Y_{20}(\theta,\varphi) = [^5/_4\ \pi]^{1/2} P_2(\cos\theta)$. Величины n, ζ, ζ', α, c_1, c_2 определяются методом Ритца, $N(n, \zeta)$ — постоянная нормировки для радиальной функции. Начало координат выбрано в середине отрезка прямой, соединяющей ядра. Приводятся результаты расчетов для расстояний между ядрами в 2 и 1,4 ат. ед.

И. Станкевич

6880. **Связь теории графов и молекулярно-орбитальной теории молекул с системами сопряженных связей. Гюнтхард, Примас** (Zusammenhang von Graphentheorie und MO-Theorie von Molekeln mit Systemen konjugierter Bindungen. Günthard Hs. H., Primas H.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 6, 1645—1653 (нем.; рез. англ.)

Рассматриваются молекулы углеводородов с сопряженной системой двойных связей. Известный факт, что простейшая 2-параметрич. форма метода МО ЛКАО часто дает правильные результаты для собственных значений энергий и частот $N \rightarrow V$-переходов,

автор объясняет топологией молекул. Под графом понимают множество точек и кантов (отрезков), причем каждый из последних соединяет две различные точки. Автор показывает, что в проблеме собственных значений теории графов можно так распорядиться некоторыми величинами, что она полностью совпадает с проблемой собственных значений 2-параметрич. формы метода МО ЛКАО. Далее показано, что структура спектра (с точностью до линейного преобразования, коэф. которого являются 2 параметра теории МО) определяется топологией молекулы, а собственные векторы в обеих проблемах просто совпадают. В силу последнего такие свойства молекулы, как порядок связи и заряд, целиком определяются топологией молекулы и не зависят от параметров метода МО. В работе приводится метод расчета характеристич. многочлена и собственных векторов для теории графов. А. Чистяков

6881. **Основное состояние H_2^+ и H_2 в функциях Джемса, Кулиджа и Коккеля.** Гордадзе Г. С., Тр. Груз. политехн. ин-т, 1957, № 4 (52), 149—164 (рез. груз.)

С помощью упрощенной волновой функции Джемса и Кулиджа $\psi = \exp(-\rho/2\xi)$ (ρ — эффективный заряд, ξ — эллиптич. координата, $\xi = (r_1 + r_2)/R$) вычислены энергии систем H_2^+ и H_2 в функции межатомного расстояния R. Отмечается, что использованные функции не передают истинного хода потенциальной кривой при больших R. Автор считает, что энергия диссоциации определяется энергией, при которой пересекаются кривые $^1\Sigma g$- и $^3\Sigma g$-состояний, а поэтому энергия связи, вычисленная вариационным методом с использованием полной функции Джемса и Кулиджа, никак не связана с соответствующей энергией диссоциации. Вычислены веса ковалентной и ионной структур в функции Джемса — Кулиджа. Е. Никитин

6882. **Свойства молекулярного иона водорода. VII. Сила осциллятора для магнитного дипольного перехода $1s\sigma_g - 3d\pi_g$.** Далгарно, Мак-Карролл (Properties of the hydrogen molecular ion. VII. Magnetic dipole oscillator strengths of the $1s\sigma_g$—$3d\pi_g$ transition. Dalgarno A., McCarroll R.), Proc. Phys. Soc., 1957, A70, № 7, 501-506 (англ.)

Используя точные 2-центровые электронные волновые функции H_2^+, найденные ранее (РЖХим, 1955, 33804), производится расчет силы осциллятора f_m магнитного дипольного перехода $1s\sigma_g - 3d\pi_g$ для широкого интервала межъядерных расстояний (R). Результаты сопоставляются с теоретич. значениями сил осцилляторов электрич. дипольных переходов $1s\sigma_g$—$2p\pi_u$ и $1s\sigma_g - 4f\sigma_u$ (РЖХим, 1954, 49384, 1956, 18471), первый из которых разрешен в приближении объединенного атома, а второй — запрещен. При равновесном R значение f_m составляет $\sim 10^{-6}$ силы осциллятора интенсивного электрич. дипольного перехода и $\sim 10^{-2}$ интенсивности слабого электрич. дипольного перехода. В отличие от силы осциллятора электрич. дипольных переходов, f_m беспредельно растет с R, имея асимптотику: $8\sqrt{2R}/81$. Анализ найденных численных значений f_m (с учетом диагонального элемента оператора квадрата орбитального момента кол-ва движения для состояния $1s\sigma_g$ H_2^+) показывает, что при расчете различных магнитных характеристик этого иона во втором приближении теории возмущений следует пользоваться бо́льшим средним значением знаменателя, чем при расчете аналогичных электрич. характеристик. Ч. VI см. РЖХим, 1956, 21663. Т. Ребане

6883. **Об электронной структуре молекулы ВН.** Оно (On the electronic structure of the BH molecule. Ohno Kimio), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1754—1755 (англ.)

Производится расчет электронной структуры молекулы ВН в различных приближениях. На первом этапе (случай а) электронные волновые функции состояний $^1\Sigma^+$, $^3\Pi$, $^1\Pi$ и $^3\Sigma^+$ строятся в одноконфигурационном приближении в виде одного определителя, составленного из $1s$-орбиты атома Н и из слейтеровских $1s$-, $2s$-, $2p\sigma$- и $2p\pi$-орбит атома В. Все интегралы энергии вычисляются неэмпирич. способами. Результаты (энергия диссоциации, энергии возбуждения) плохо согласуются с опытом. На следующем этапе (случай б) учитывается взаимодействие конфигураций. Во внимание принимаются все электронные конфигурации, в которых $1s$-электроны В остаются невозбужденными. На третьем этапе расчета (случай в) учитывается взаимодействие тех же конфигураций, но при вычислении матричных элементов гамильтониана учитываются поправки на внутриатомную корреляцию электронов (эффективные заряды слейтеровских орбит считаются зависящими от степени ионизации атома). Результаты этого этапа расчета находятся в удовлетворительном согласии с опытом. Значения энергии диссоциации (последовательно: случаи а, б, в и эксперимент): 1,46; 2,22; 3,29; $<3{,}66$. Соответствующие значения полной энергии молекулы ВН: —681,557; —683,248; —684,323 и $<-684{,}05$. Энергии возбуждения электронных переходов (значение цифр то же): $^3\Pi$ — $^1\Sigma^-$: 2,08; 3,57; 3,79; 3,35. $^1\Sigma^+$ — $^1\Pi$: 5,30; 3,44; 3,68; 2,86 (все значения в *эв*). Приводятся также разности термов $^3\Pi$, $^1\Pi$, $^3\Sigma^-$, $^1\Delta$, $^5\Sigma^-$, $^3\Sigma^+$, $^3\Delta$, $^1\Sigma^-$ и $^5\Pi$ и основного состояния $^1\Sigma^+$, вычисленные в случаях а, б и в (все эти значения найдены при межъядерном расстоянии, соответствующем основному электронному состоянию). Т. Ребане

6884. **Наблюдения относительно сопряжения группы сульфония в арилсульфонах.** Манджини, Цаули (Osservazioni sulla coniugabilità del gruppo sulfonile negli aril-solfoni. Mangini Angelo, Zauli Carlo), Ricerca scient., 1957, 27, № 2, 392—401 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

На основании метода МО рассмотрено сопряжение электронов SO_2-группы с π-электронами фенильного кольца дифенилсульфона (I) и алкилфенилсульфона (II). Для I плоскости OSO и CSC перпендикулярны и осуществляется сопряжение π-da_1 ($3da_1$ обозначает $3d$-атомную орбиту серы симметрии a_1 группы SO_2), для II — сопряжение π-$3db_2$. Перекрывание орбит в случае π-$3da_1$ больше, чем и объясняется батохромный сдвиг в УФ-спектре I по сравнению со спектром бензола. С точки зрения возможных типов сопряжения группы сульфонила сравнены спектры ортозамещ. фенилсульфонов. Отмечается, что хромофорные заместители (напр., нитрогруппа) уменьшают π-электронную плотность связи CS. Е. Никитин

6885. **Вычисление электронных состояний молекулы формальдегида полуэмпирическим методом молекулярных орбит.** Анно, Садо (Calculation on the electronic states of the formaldehyde molecule by a semiempirical molecular orbital method. Anno Tosinobu, Sadô Akira), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1759—1760 (англ.)

Полуэмпирическим методом МО Паризера и Парра (РЖХим, 1954, 12388; 1955, 83; 1957, 29533) рассчитаны электронные уровни формальдегида. Волновая функция строилась из трех МО: связывающей и разрыхляющей π-электронных орбит, образованных из $2\pi p$-орбит С и О, а также из несвязывающей $2p$-орбиты кислорода, узловая плоскость которой перпендикулярна к плоскости молекулы и содержит связь СО. Вычисленные с учетом взаимодействия конфигураций и эксперим. величины энергий возбужденных состояний

$^3A_1$, $^1A_2$ и $^1A_1$ равны 3,6146, 3,7809, 7,4010 *эв* и 3,01, 3,49; 7,91 *эв* соответственно. Е. Никитин

6886. **π-Электронная структура бутадиена. Берри** (Pi-electron structure of butadiene. Berry R. Stephen), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1660—1664 (англ.)

Произведен расчет π-электронной структуры молекулы бутадиена для шести пространственных конфигураций ядер углерода. Первые три из них относятся к *транс*-изомеру, соответствуя: а) полностью сопряженной структуре, где все 3 расстояния С — С равны 1,40 А; б) наблюдаемой равновесной конфигурации с межъядерными расстояниями в 1,46 и 1,35 А; в) структуре с полным отсутствием сопряжения (с межъядерными расстояниями в 1,54 и 1,33 А). Остальные 3 пространственные конфигурации ядер соответствуют случаям а, б и в для *цис*-изомера. Влияние 1*s*-электронов и σ-электронов атомов углерода на движение π-электронов учитывается только в эффективном π-электронном гамильтониане. Влиянием атомов Н пренебрегается. Антисимметризованные волновые функции π-электронов строятся из слейтеровских атомных 2*pz*-орбит ($z = 3{,}18$) атомов С по различным методам: 1) по методу МО, в одноконфигурационном приближении; 2) по тому же методу, на основе взаимодействия всех конфигураций, построенных из 2*pz*-орбит четырех атомов С; 3) по методу валентных связей для двух отдельных ковалентных структур (без учета их взаимодействия); 4) по тому же методу, учитывая взаимодействие указанных структур; 5) по методу атомов в молекулах, без учета взаимодействия конфигураций; 6) по тому же методу, но с учетом взаимодействия конфигураций. Кроме того, рассматривается приближение «двух винилов», в котором π-электронные волновые функции бутадиена строятся в виде произведения двух функций, отнесенных к отдельным двойным связям (тем самым исключается возможность переноса π-заряда с одной двойной связи на другую), и притом в двух формах; 7) по методу антисимметризованных МО и 8) по методу атомов в молекулах. В случае основного электронного состояния молекулы бутадиена вычисленные кривые, на которых лежат значения энергии молекулы в случаях а, б и в, располагаются в следующем понижающемся порядке (для различных методов расчета): 7; 1; 3; 4; 2; 5; 6. При этом все методы расчета (кроме методов 3 и 4) приводят к минимуму энергии молекулы для пространственной конфигурации ядер в случае б по сравнению с конфигурациями а и в. Поскольку это имеет место также и в «2-винильном» приближении (7 и 8), то, по мнению автора, перенос π-электрона с одной двойной связи на другую не оказывает существенного влияния на эффект сокращения центральной связи в молекуле бутадиена (по сравнению с длиной простой связи в этане). Автор считает, что этот эффект обусловлен не спариванием π-электронов атомов С, соединенных центральной связью (т. е. частично двойным характером этой связи), а взаимной поляризацией π-электронных облаков отдельных двойных связей. С другой стороны, сопоставление вычисленных с помощью различных методов значений энергии возбуждения электронных переходов с экспериментом показывает, что для получения удовлетворительного согласия с опытом необходимо учитывать перенос π-электрона с одного конца молекулы на другой в возбужденных состояниях. Поэтому методы 3, 4, 7 и 8 приводят здесь к плохим результатам. Более удовлетворительные результаты дают методы 1, 2, 5 и 6. Вычисленные значения энергии возбуждения электронных переходов в *транс*-бутадиене (используются обозначения Парра и Малликена: Parr R. G., Mulliken R. S., J. Chem. Phys., 1950, **18**, 1338) равны (в *эв*., 1-я цифра вычислена по методу 2, 2-я — по методу 6, 3-я — если она имеется, опытное значение): $N \to T$: 2,8; 2,1; $N \to V_1$: 9,7; 6,0; 6,0: $N \to V_{23}$: 5,6; 6,1; $N \to V_{23}^+$: 11,7; 7,7; 7,2; $N \to V_4$: 14,0; 10,7; 9,5. Очень хорошее согласие с опытом результатов метода 6 автор считает отчасти случайным. Подчеркивается, что различия метода МО и метода атомов в молекулах проявляются в преувеличенном значении энергии ионизации π-электрона из атома С в 1-м из этих методов, а также в различном поведении результатов этих методов при учете взаимодействия конфигураций. Так, в методе МО учет взаимодействия конфигураций (переход от 1 метода к 2) значительно изменяет характер вычисленного спектра энергии (изменяется даже порядок расположения одной пары возбужденных уровней). В методе атомов в молекулах учет взаимодействия конфигураций (переход от 5 метода к 6) приводит к одновременному смещению вниз всех уровней энергии, не изменяя существенным образом расстояний между важнейшими из них. Т. Ребане

6887. **Электронная структура меламина. Дьюар, Паолони** (The electronic structure of melamine. Dewar M. J. S., Paoloni L.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 3, 261—271 (англ.)

Полуэмпирический метод Паризера и Парра применен к расчету меламина (I) и изомеламина (II). В π-электронном приближении различие между I и II сводится

I ; II

III IV

к различию ионных остовов (III) и (IV) (см. рис.). Используются значения интегралов $(pp\,/\,pp)_{C^+C^+} = 10{,}53$ *эв* $(pp\,/\,pp)_{N^+N^+} = 12{,}27$ и $(pp\,/\,pp)_{N^{2+}N^{2+}} = 14{,}09$ *эв*. Интегралы $(pp\,/\,qq)$ при $r \geqslant 2{,}8$ А вычисляются по методу равномерно заряженных сфер (эффективные заряды ядер в C^+, N^+ и N^{2+} полагаются равными 3,25; 3,90 и 4,25 соответственно), а при $r \leqslant 2{,}8$ А с помощью приближенных квадратичных ф-л. Интегралы $(A:BB)$ учитывались только при $r \leqslant 2{,}3$А. В первом расчете в качестве исходных берутся МО типа Хюккеля при $\alpha_{C^+} = \alpha + 0{,}4\beta$; $\alpha_{N^+} = \alpha + \beta$ и $\alpha_{N^{2+}} = \alpha + 2\beta$. Расчет Паризера и Парра приводит при этом к расхождению вычисленного УФ-спектра с опытом для I и II. Второй выбор исходных МО основан на использовании МО Хюккеля для *симм*-тривинилбензола, причем орбитальные коэф. c_1 и c_2 для 2 атомов С каждой винильной группы заменяются одним коэф., равным $\sqrt{c_1^2 + c_2^2}$, для атома N аминогруппы в I. Расчет Паризера и Парра с этими МО приводит к хорошему согласию вычисленного УФ-спектра I с опытом, так что наблюдаемый УФ-спектр следует приписать I, а не II. Т. Ребане

6888. **Электронные структуры азиновых соединений. II. Общее рассмотрение электронных структур азиновых и дигидразиновых соединений. Акимото** (The electronic structures of azine compounds. II. The general considerations on the electronic structures of azine and dihydroazine compounds. Akimoto Yûmi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 5, 553—559 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (сообщение I, РЖХим, 1957, 56776) полуэмпирич. методом МО ЛКАО рассчитаны десять молекул азиновых, дигидразиновых и азосоединений. Для дополнения эксперим. данных был снят спектр поглощения хиноксалина в метаноле. Длинноволновый π—π переход зарегистрирован в области 31 000—33 000 *см*$^{-1}$. Соединения с 1—5 кольцами с симметричным расположением атомов N были рассчитаны вариационным методом, с несимметричным расположением N — по теории возмущений

исходя из молекул с симметричным расположением N в качестве нулевого приближения. При этом брались следующие кулоновские интегралы: для атома N $\alpha_N = \alpha_C + 0,6\beta$, для NH $\alpha_{NH} = \alpha_C + 1,2\ \beta$, причем α_r — кулоновский интеграл C, а β — резонансный интеграл. Стабильность дигидразиновых соединений увеличивается с увеличением мол. симметрии $C_{2v} \rightarrow C_{2h} \rightarrow V_h$. Для молекул дигидро-5,7,12,14-тетраазапентацена и дигидро-5,6,12,13-тетраазапентацена найдено, что наиболее стабильные изомеры отвечают наличию атомов H на местах 5,14 и 5,12 соответственно. Вычислены энергии длинноволнового $\pi - \pi$-перехода в удовлетворительном согласии с имеющимися опытными данными. Для шести азиновых и дигидразиновых соединений рассчитаны мол. диаграммы. Е. Никитин

6889. **Теоретическое исследование гетероциклических азотсодержащих соединений. III. Молекулярные диаграммы и канцерогенная активность 4,5-, 5,6- и 6,7-бензиндолов. Фернандес-Алонсо, Доминго, Карбонель-Вила, Перадехорди** (Estudio teorico de heteronucleos nitrogenados. III. Diagramas moleculares y actividad cancerígena de los 4:5-, 5:6- y 6:7-benzoindoles. Fernández Alonso J. I., Domingo R., Carbonell Vila L., Peradejordi F.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1957, B53, № 2, 109—116 (исп.; рез. англ.)

Методом ЛКАОМО без учета перекрывания соседних АО рассчитаны мол. диаграммы 4,5-(I), 5,6- (II) и 6,7-бензиндолов (III). При этом принималось, что α_N (кулоновский интеграл азота) $= \alpha_C + 0,75\ \beta$ и β_{CN} (обменный интеграл связи CN) равен β_{CC}. Вычислены энергии атомной, орто и пара-локализации. Прямое сравнение предсказанной реакционной способности с экспериментом затруднено отсутствием опытных данных. Сравнение канцерогенных свойств I, II и III с зарядами и индексами свободной валентности, характеризующими область *K*, обнаруживает такую же связь, какая найдена ранее (часть I, РЖХим, 1957, 65463). Е. Никитин

6890. **Изучение спектров поглощения. VIII. Три и больше *d*-электронов в кристаллическом поле кубической симметрии. Йергенсен** (Studies of absorption spectra. VIII. Three and more d-electrons in cubic crystal fields. Jørgensen Chr. Klixbüll), Acta chem. scand., 1955, 9, № 1, 116—121 (англ.)

В первом приближении величину расщепления термов ионов в кристаллич. поле, отсчитываемую от центра тяжести мультиплета, можно представить в виде $\alpha(\Gamma_n)\eta(L) \cdot F$, где множители α, η и F зависят соответственно от «кристаллич.» квантового числа Γ_n компоненты, момента L иона и силы поля. Зависимость $\alpha = \alpha(\Gamma_n)$ была найдена Бете. В работе вычисляется $\eta(L)$ для конфигураций $d^3 - d^7$ в поле средней силы (расщепление больше тонкой структуры, но меньше расстояния между термами) куб. симметрии. По известному для сильных полей порядку заполнения электронных уровней γ_3 и γ_5 при помощи корреляционных диаграмм можно вычислить расщепление в среднем поле, если среди разложений $\gamma_3{}^a\gamma^b{}_5$ по неприводимым представлениям группы O_h нет одинаковых. В противном случае используется правило сумм: сумма весов одноэлектронных функций γ_3 по всем компонентам одинаковой симметрии не зависит от поля. Таким путем вычислены $\eta(L)$ для d^3- и d^4-конфигураций с различными S. Термы конфигурации d^5 не расщепляются в первом приближении, а конфигураций d^6 и d^7 сводятся по правилу обращения к d^4 и d^3. Для *D*- и *H*-термов этим методом удается найти только сумму $\eta(D) + \eta(H)$. Вычисленное относительное расщепление сравнено с известными эксперим. данными (РЖХим, 1957, 65490) Часть VII см. РЖХим, 1957, 65469. Е. Никитин

6891. **Теория пара-орто-превращения в твердом дейтерии. Мотидзуки** (Theory of the para-ortho conversion in solid deuterium. Motizuki Kazuko), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 2, 163—170 (англ.)

Производится расчет скорости пара-орто-превращения в твердом дейтерии (D_2). Учитывается два вида взаимодействия молекул D_2: магнитное, дипольное и взаимодействие электрич. квадрупольных моментов ядер одной молекулы D_2 с полным электрич. квадрупольным моментом другой молекулы. В случае взаимодействия двух пара-молекул, оба вида взаимодействия вносят примерно одинаковые вклады в скорость пара-орто-превращения. Суммарная скорость пара-орто-превращения, обусловленная взаимодействием пара-пара, составляет $\sim 10^{-4}\ c^2/час$, где c — конц-ия пара-молекул. Это значительно меньше соответствующего значения для твердого H_2, найденного ранее: $2.10^{-2}\ c^2/час$ (РЖХим, 1957, 29621). Причина — малость магнитного момента молекулы D_2 по сравнению с молекулой H_2. В случае взаимодействия орто-молекул с пара-молекулами магнитное взаимодействие вносит в скорость пара-орто-превращения вклад $10^{-4}\ c(1-c)/час$, а электрич. взаимодействие не проявляется. Так как в выражении суммарной скорости рассматриваемого превращения члены, пропорциональные c^2, сокращаются, то полная скорость пропорциональна c, составляя $\sim 10^{-4}\ c/час$. Обсуждается также влияние примеси молекул O_2 на процесс пара-орто-превращения в твердом D_2. Т. Ребане

6892. **Об оценке полярности связей с помощью зарядов остовов и соотношения последних с электроотрицательностями по Паулингу. Леман, Бер** (Über die Abschätzung von Bindungspolaritäten mit Hilfe von Rumpfladungszahlen und ihre Beziehungen zu den Electronegativitäten nach Pauling. Lehmann Hans-Albert, Bähr Siegfried), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 287, № 1-2, 1—11 (нем.)

Предложено характеризовать атомные остовы (соотв. ионы) величиной $Z/n = \sqrt{E_i / hcR}$, где E_i — потенциал ионизации атома, R — константа Ридберга. При сопоставлении с электроотрицательностями по Паулингу (*EN*) обнаруживаются некоторые существенные различия в изменении этих величин по периодам. Однако при усреднении E_i по всем электронам внешней оболочки величина $Z/n = \sqrt{\overline{E}_i / hcR}$ (где $\overline{E}_i = \Sigma E_i / \nu$, ν — число ступеней ионизации) изменяется в периодах вполне аналогично величине *EN*. Обсуждена связь величины Z/n с величиной *SR* Сандерсона (РЖХим, 1955, 39505). Приведены примеры вычисления полярности связи. Д. Б.

6893. **Структура атома и атомная связь. Лудольфи** (Atomstruktur und Atombindung. Ludolphy Erich), Chemiker-Ztg, 1956, 80, № 23, 816-818 (нем.)

6894. **Новое электронное представление тройной связи. Сингх** (A new electronic concept of the triple bond. Singh Lakhbir), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 7, 233 (англ.)

Представления, развитые автором для объяснения двойной связи (РЖХим, 1957, 29547), применены к тройной связи в ацетилене. Е. Шусторович

6895. **О гибкости химических связей. Симаути** （化學結合のまがり易さについて．島内武彦）， 科學, Кагаку, 1956, 26, № 9, 466 (японск).

6896. **Квантовомеханические исследования связей с высокой энергией. Оки** （高エネルギー結合の量子化

學的考察，大木幸介），化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1956, 10, № 8, 35—44 (японск.)

6897. $d_\pi - p_\pi$-Связь как составляющая связей с высокой энергией. О к и(高エネルギー結合における$d\pi - p\pi$結合とマグネシウムイオンの觸媒作用. 大木幸介), 科學, Кагаку, 1956, 26, № 6, 310—311 (японск.)

6898. Энергия разрыва С — Н-связей в углеводородах. В е д е н е е в В. И., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 3, 571—574

Предположено, что величина энергии разрыва связей С—Н в углеводородах и их замещенных (D(R—H)) обусловлена энергией стабилизации образующихся радикалов, обусловленной взаимодействием свободной валентности с остальными связями в радикале. Для приближенного вычисления D(R — H) предложена ф-ла: $D(\mathrm{R-H}) = D^{\circ}_{\mathrm{H}} - \Sigma_{j,n} j a_j e^{-\beta n}$ (1), где $D_{\mathrm{H}}{}^{\circ}$ — константа, a_j и β — коэф., характеризующие взаимодействие свободной валентности с остальными связями в радикале, n — номер атома С, j — число связей j-го вида у этого атома. Применимость ф-лы (1) иллюстрирована примерами. В. Колесов

6899. Дисульфидная связь в 1,2-дитиолане. Х е л ь с т р ё м (On 1,2-dithiolane in regard to the disulfide bond. H e l l s t r ö m N i l s), Kgl. lantbrukshögskol. ann., 1956, 22, 1—7 (англ.)

Так как прямое получение 1,2-дитиолана (I), являющегося модельным в-вом для тиоктовой к-ты, р-цией 1,3-дибромпропана (II) со щел. дисульфидом вследствие полимеризации I возможно лишь с низким выходом и с примесью тиациклобутана, исследовано получение I при взаимодействии 1,3-дитиолпропана (III) с J_2 в разб. спирте, $CHCl_3$, $н$-C_7H_{16} и циклогексане со связыванием выделяющегося HJ основаниями, напр. $(C_2H_5)_3N$. Изучены УФ-спектры поглощения р-ров I в указанных р-рителях, а также в H_2SO_4, пиридине и воде; приведены некоторые кривые спектров и значения $\lambda_{(\text{макс.})}$ 3300А и ε 148, которые практически не зависят от р-рителя. Спектроскопич. исследование подтвердило легкую окисляемость I воздухом в р-рах. Обсуждаются оценка энергии диссоциации связи S — S и миним. энергии напряжения в цикле I, предложенная ранее из спектроскопич. данных (РЖХимБх, 1957, 15475), а также результат других авторов. Расчеты вероятности поглощения фотона для ациклич., 7-, 6- и 5-членных циклич. дисульфидов по Брауде (Braude E. A., J. Chem. Soc., London, 1950, 379) и ряда других величин привели автора к выводу, что диссоциация связи S — S должна протекать через возбужденное состояние; высказано предположение, что найденное ранее (РЖХимБх, 1957, 15475) различие спектров при фотолизе дисульфидов в кислых и щел. р-рах обусловлено, возможно, следующими превращениями: $\mathrm{RS-SCH_2R} \xrightarrow{h\nu} \mathrm{RS\cdot-}$ $\mathrm{-SCH_2R} \xrightarrow{H^+} \mathrm{RSH + R'OSCH_2R}$ или $\xrightarrow{OH^-} \mathrm{RSH + S=}$ $\mathrm{=CHR}$ и т. д. Подчеркивается необходимость дальнейшего эксперим. исследования вопроса. III получен действием NH_3 на продукт р-ции II и ксантогената калия, выход мал, т. кип. 67—68°/20 *мм*, d_4^{20} 1,076, $n^{20}D$ 1,5402. А. Сергеев

6900. Электронографическое исследование строения молекул. V. Галогениды магния. А к и ш и н П. А., С п и р и д о н о в В. П., С о б о л е в Г. А., Н а у м о в В. А. VI. Галогениды кальция. А к и ш и н П. А., С п и р и д о н о в В. П., С о б о л е в Г. А., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 2, 461 — 466; № 3, 648—652 (рез. англ.)

V. Методом дифракции электронов исследовано строение молекул MgF_2 (I), $MgCl_2$ (II) и $MgBr_2$ (III) в газообразном состоянии. На кривой радиального распределения для I обнаружены пики 1,78 и 3,52 А, отнесенные соответственно к расстояниям Mg — F и F — F, для II 2,18 (Mg — Cl) и 4,36 (Cl — Cl), для III 2,34 (Mg — Br) и 4,36 (Br — Br). Во всех случаях наилучшее совпадение теоретич. и визуальных кривых интенсивности (с учетом температурной поправки) наблюдается при ∠X— Mg — X (где X — F, Cl, Br), равном 180°. Окончательно найдено (первая цифра Mg — X в А, вторая —∠X — Mg — X): I 1,77 ± 0,02, 180° ± 30°, II 2,18 ± 0,02, 180° ± 10°, III 2,34 ± 0,03, 180° ± 10°.

VI. Аналогично вышеописанному проведено электронографич. исследование CaF_2 (IV), $CaCl_2$ (V), $CaBr_2$ (VI) и CaJ_2 (VII) в газообразном состоянии. Получены следующие данные (первая цифра Ca — X в А, вторая — ∠X — Ca — X): IV 2,10 ± 0,03, 180, V 2,51 ± 0,03, 180° ± 30°, VI 2,67 ± 0,03, 180° ± 10°, VII 2,88 ± 0,03, 180° ± 10°. Сообщ. IV см. РЖХим, 1956, 70926. М. Полтева

6901. Кристаллическая и молекулярная структуры гетероциклических соединений. III. α-Феназин при температуре 80° K. Х и р ш ф е л ь д, Ш м и д т (Crystal and molecular structures of heterocyclic compounds. III. α-Phenazine near 80° K. H i r s h f e l d F. L., S c h m i d t G. M. J.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 923—929 (англ.)

С целью уточнения межатомных расстояний проведено рентгеноструктурное исследование α-феназина (I) при т-ре кипящего азота на излучении Cu и Mo. Параметры решетки (в А, в скобках значения при комнатной т-ре): *a* 12,967 (13,22), *b* 4,981 (5,061), *c* 7,056 (7,088) А, β 109° (109,2°), $Z = 2$, ф. гр. $P2_1/a$. Для уточнения координат применялся в основном метод наименьших квадратов. Точность определения координат 0,003А для C и N и 0,04А для H. Показано, что межатомные расстояния в молекуле I равны расстояниям в молекуле антрацена (Mathieson и др., Acta crystallogr., 1950, 3, 245). Аналогичный результат получен для молекулы акридина (РЖХим, 1957, 14486). Это подтверждает вывод теории мол. орбит о том, что введение гетероатома в молекулу углеводорода вызывает в длинах связей изменения второго порядка (⩽0,01А). Отклонения атомов от плоскостного расположения и от симметрии молекул *m m m* незначительны (⩽0,01А), это показывает, что изменение взаимодействия связей внутри молекулы и межмолекулярного взаимодействия вследствие замены группы C— H на атом N не вызывает большого смещения атомов, изменения конфигурации молекулы и межатомных расстояний. Часть II см. РЖХим, 1956, 74194. Е. Шугам

6902. Тонкая структура *K*-краев поглощения в рентгеновских спектрах меди в различных соединениях. Ц у ц у м и, Х а я с и, С а в а д а (Fine structures of X-ray *K* absorption spectra of copper in various copper compounds. T s u t s u m i K e n j i r o, H a y a s e A k i r a, S a w a d a M a s a o), J. Phys. Soc. Japan, 1957, 12, № 7, 793—801 (англ.)

Исследована тонкая структура *K*-краев поглощения в $CuCl_2$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $CuBr_2$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $CuCO_3$, $Cu(HCOO)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, моногидрате и гидрате (с неизвестным кол-вом молекул H_2O), *бис*-гликоляте меди, α- и β-формах фталицианина меди, CuCl, CuBr и CuJ. Приведены положения пиков от ~12—15 до ~150 *эв* и кривые поглощения. Кривые поглощения первых 10 соединений весьма сходны между собой. Авторы объясняют это сходством ближайшего окружения атома Cu во всех этих в-вах (4 атома азота или кислорода или галогенов в углах квадрата и 2 атома над и под атомом Cu на больших расстояниях — псевдооктаэдр). Небольшие отличия в спектрах могут быть обусловлены отличиями в форме этих псевдооктаэдров. Кристаллич. структуры и тип связи не влияют на тонкую структуру поглощения. Отличие спектров фталоцианинов объясняется тем, что в этих

соединениях расстояния Cu...Cu гораздо больше расстояний в квадрате CuN_4, вследствие чего атомы Cu соседних молекул не влияют на данный центральный атом. М. Дяткина

6903. Ионизационные потенциалы фтористого водорода и основное состояние HF^+-иона. Куп, Фрост, Мак-Дауэлл, Джонс, Барроу (Ionization potentials of hydrogen fluoride and the ground-state of the HF^+—ion. Coope J. A. R., Frost D. C., McDowell C. A., Johns J. W. C., Barrow R. F.), Nature, 1957, **179**, № 4571, 1186 (англ.)

В первой части данной статьи экспериментально определено, что первый ионизационный потенциал (ИП) HF равен 15,77 *эв* и относится к основному состоянию $^2\Pi_i$ иона HF^+, диссоциирующего на атомы $H + F^+(^3P)$. Кроме того, был обнаружен другой ИП HF, лежащий на 1,2 *эв* выше первого и отнесенный к состоянию $A^2\Sigma^+$, которое, очевидно, является первым возбужденным состоянием HF^+, а не основным, как это склонны были предполагать Джонс и Барроу (РЖХим, 1957, 65480). Во второй части статьи подчеркивается хорошее совпадение найденной первыми тремя авторами величины ИП, относящегося к состоянию $A^2\Sigma^+$, со спектроскопич. значением 16,88 *эв*. Приводятся кривые потенциальной энергии состояний X, A и B HF^+ и делается предположение относительно положения полос 0-0 и 0-1 перехода $A - X$ в спектре HF^+. В. Юнгман

6904. Спектр испускания полос азота под давлением. Лекюра (Emission d'un spectre de bandes de l'azote sous pression. Leycuras Yvonne), J. phys. et radium, 1957, **18**, № 7, 476 (франц.)

Исследован спектр испускания неконденсированного разряда в N_2 при давл. до 150 *кг/см*². При повышении давления интенсивность полос N_2^+ повышается по сравнению с N_2. Колебательная структура полос N_2 с повышением давления пропадает, вращательная структура сохраняется. В полосах N_2^+ колебательная и вращательная структуры изменяются одинаково, при этом полосы диагонали 0—2 при увеличении давления быстро исчезают, а полосы диагонали 0—1 заметны до давл. 150 *кг/см*². Г. Неуймин

6905. Полосы I *d* и II *d* NH_2, наблюдаемые в спектре аммиака. Пруази (Bandes I *d* et II *d* de NH_2 observées dans le spectre de l'ammoniac. Proisy Paul), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 23, 2784—2785 (франц.)

Линии спектра аммиака в области 4720 А, приписываемые молекуле NH_2 (РЖХим, 1957, 36812), отнесены к двум полосам I *d* и II *d* соответственно тому, наблюдается ли полоса в спектрах комет или нет. Линия 4718,8 А, не наблюдаемая в спектрах комет, отнесена к полосе I*d*, поскольку высказывается предположение, что эта линия перекрывается более интенсивными полосами Свана. В. Юнгман

6906. Поперечные сечения поглощения в вакуумной УФ-области. III. Метан. Дитчберн (Absorption cross-sections in the vacuum ultra-violet. III. Methane. Ditchburn R. W.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A229**, № 1176, 44—62 (англ.)

Часть II см. РЖХим, 1955, 25582.

6907. О влиянии вторичной флуоресценции на спектры испускания флуоресцирующих растворов. Будо, Кечкеметь (Über den Einfluss der Sekundärfluoreszenz auf die Emissionsspektren fluoreszierender Lösungen. Budó A., Ketskeméty I.), Acta phys. Acad. sci. hung., 1957, **7**, № 2, 207—223 (нем.; рез. русск.)

Подробное изложение результатов опубликованной ранее работы (РЖХим, 1957, 53679). В. Ермолаев

6908. Спектроскопическое исследование красителей. IV. Спектры флуоресценции тиоиндиговых красителей. Роджерс, Марджерум, Уайман (Spectroscopic studies on dyes. IV. The fluorescence spectra of thioindigo dyes. Rogers Delbert A., Margerum J. David, Wyman George M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 10, 2464—2468 (англ.)

Измерены спектры флуоресценции тиоиндиго (I), 4,4′-диметил-6,6′-дихлор-I, 4,4′-диметил-5,6,7-трихлор-I, 5,5′-дихлор-4,4′,7,7′-тетраметил-I, 5,5′7,7′-тетраметил-I, 4,4′,5,5′,7,7′-гексахлор-I,6,6′-диэтокси-I и Vat Scarlet G, растворенных в бензоле при возбуждении λ 546 *мμ*. У всех исследованных в-в способностью флуоресцировать обладает только р-р *транс*-изомера; *цис*-изомеры не флуоресцируют. Интенсивность флуоресценции пропорциональна конц-ии *транс*-изомера. Предварительное облучение р-ра I в бензоле желтым светом приводит к уменьшению интенсивности флуоресценции и, следовательно, к фотоизомеризации в направлении от *транс*- к *цис*-форме. Освещение голубым светом приводит к фотоизомеризации в обратном направлении. По аналогии с поведением стильбенов (Lewis G. N. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 2973) авторы считают, что молекулы *транс*-изомера обладают копланарной структурой, в то время как *цис*-изомер некопланарен. Этот вывод подтверждается данными, полученными из ИК- и видимых спектров поглощения красителей. Обнаружено также тушение флуоресценции I этанолом (II), которое приписывается фотохим. р-ции возбужденной молекулы красителя с II. Предполагается, что сходные процессы тушения имеют место также в целлюлозе, окрашенной I, которая не обнаруживает флуоресценции. Часть III см. РЖХим, 1958, 3560. В. Ермолаев

6909. Спектры испускания растворов ароматических углеводородов в кристаллических парафинах при —180°. Боуэн, Броклхерст (The emission spectra of aromatic hydrocarbons in crystalline paraffins at—180°. Bowen E. J., Brocklehurst B.), J. Chem. Soc., 1955, Dec., 4320—4331 (англ.)

6910. Истолкование спектров поглощения анионов. Косоуэр, Мартин, Мелош (Interpretation of absorption spectra of anions. Kosower Edward M., Martin Ronald M., Meloche Villiers W.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 5, 1353 (англ.)

Оспаривается мнение (РЖХим, 1957, 43725), что неспецифич. перенос заряда на р-ритель является единственной причиной, вызывающей сдвиг $\lambda_{макс}$ J^- в различных р-рителях. Установлено, что частичная или полная замена воды другими гидроксильными р-рителями вызывает гипсохромный сдвиг $\lambda_{макс}$ J^-; если же р-ритель обладает системой связей, способной присоединять электроны (напр., CH_3CN и др.), появляется новый, более длинноволновой максимум ($\lambda_{макс} >$ $>$2262А), обусловленный переносом заряда и не зависящий от катиона. А. Сергеев

6911. Оптические спектры гидратированных ионов переходных элементов. Холмс, Мак-Клур (Optical spectra of hydrated ions of the transition metals. Holmes Owen G., McClure Donald S.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1686—1694 (англ.)

Получены спектры поглощения монокристаллов $CsTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $NH_4V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $KCr(SO_4)_2 \cdot$ $\cdot 12H_2O$, $CsMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и водн. р-ров тех же ионов и V^{2+}, Cr^{2+}, Mn^{2+} и Fe^{3+} в видимой, УФ- и ИК-областях с изучением поляризации и температурной зависимо-

ств. Спектры кристаллов в водн. р-ров одного и того же иона идентичны, что указывает на одинаковое окружение в кристалле и р-ре. Положения полос сопоставлены с вычисленными по теории кристаллич. поля значениями Dq, найденными из принятого отнесения полос, и обнаружено хорошее согласие. Использование этих значений Dq для оценки стабилизации, обусловленной кристаллич. полем, и вычитание величины этой стабилизации из опытных теплот гидратации ионов ΔH(гидр.) приводит к исправленным значениям ΔH(гидр.), укладывающимся на плавную кривую. При понижении т-ры до 77° К пики смещаются на 200—500 $см^{-1}$ в коротковолновую сторону и интенсивность сильно уменьшается, что позволяет интерпретировать переходы как дипольные, обусловленные колебаниями как основного, так и возбужденного состояний (симметрия колебаний T_{1u}). В поляризованном свете полосы поглощения имеют сложную структуру. Это объясняется наличием некуб. компонент кристаллич. поля.

М. Дяткина

6912. **Поглощение света комплексными соединениями Ru(3+) и их магнитные свойства.** Хартман, Бушбек (Lichtabsorption und magnetisches Verhalten von Komplexverbindungen des Ru (III). Hartmann Hermann, Buschbeck Christian), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **11**, № 1-2, 120—135 (нем.)

Исследованы спектры поглощения водн. р-ров $Na_3[RuCl_6]\cdot 12H_2O$, $K_2[RuCl_5H_2O]$, $Cs_2[RuCl_5H_2O]$, $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$, $[Ru(CH_3COCH_2COCH_3)_3]$ (в метиловом спирте и диоксане), $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_2$ *цис*-$[Ru(NH_3)_4$-$Cl_2]$-$Cl\cdot{}^3/_4H_2O$, $[Ru(NH_3)_5J]J_2$, *цис*-$[Ru(NH_3)_4Br_2]Br$-${}^1/_2H_2O$, $[Ru(NH_3)_5Br]Br_2$ и *цис*-$[Ru(NH_3)_4J_2]J$ (?), а также спектры водн. р-ров перечисленных соединений в присутствии HCl, H_2SO_4 и различных солей. Для 10 из перечисленных соединений измерены также магнитные восприимчивости, которые соответствуют приблизительно 2 μ_B. Это значение много меньше теоретич. (5,92), вычисленного в предположении, что основным состоянием Ru(3+) является терм ${}^6S_{5/2}$. Полученные результаты можно, однако, объяснить в рамках теории кристаллич. поля, согласно которой в сильных солях энергетически более выгодным является терм ${}^2T_2$ (вместо ${}^6A_1$ в слабых полях).

В. Алексанян

6913. **Спектры поглощения нитрато-аммин-комплексов Co(3+).** Симура, Цутида (3價コバルトのニトラトアンミン錯體の吸收スペクトル. 新村陽一, 槌田龍太郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 5, 734—736 (японск.)

6914. **Закономерности поглощения света гидратированными ионами.** Кишш (A hidratált ionok fényelnyelése nek törvényszerüsègei. Kiss Arpád), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1955, 6, № 1-2, 47—61 (венг.)

Обзор. Библ. 27 назв.

И. Дилунг

6915. **УФ-спектры поглощения комплексов меди с N-фенилглицином и его производными.** Като (N-フェニルグリシンおよびその誘導體の銅（II）錯化合物の近紫外部吸收について. 加藤進), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 3, 507—510 (японск.)

6916. **Ультрафиолетовые спектры поглощения некоторых производных дибензселенофена.** Черниани, Пассерини (Spettri di assorbimento U. V. di alcuni derivati del dibenzo-selenofene. Cerniani A., Passerini R.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1954, **12**, № 2, 65—70 (англ.)

Продолжая спектроскопич. исследования ароматич. производных элементов VI группы периодической системы (РЖХим, 1957, 36822, 50432), авторы изучили УФ-спектры поглощения дибензселенофена (I) и его производных: 3-NO_2-, 3-NH_2-, 3-$NHCOCH_3$-, 3,6-$(NO_2)_2$-(II), 3,6-$(NH_2)_2$-(III) и 3,6-$(NHCOCH_3)_2$-(VI), а также дибензселеноксида и дибензселенона в области 210—400 $м\mu$ в спирте или C_6H_{14} (1 : 100 000). Приведены λ(макс.), lg ε и спектральные кривые. Отмечена далеко идущая изоспектральность производных I и соответствующих в-в ряда дибензтиофена (V), что позволило по аналогии с V произвести отнесение полос I — длинноволновой, средней и коротковолновой — к переходам типа B_{2u}, B_{1u}, и E_{1u} соответственно. Степень влияния гетероатома на цветность подчиняется порядку: $Se \geqslant S > 0$. Подробно обсуждается влияние заместителей на УФ-спектр. II синтезирован действием 5,5 *мл* конц. HNO_3 (d =1,52) на р-р 5 *г* I в 30 *мл* лед. CH_3-COOH (80°; 100°; 40 мин.), т. пл. 338—339° (из лед. CH_3COOH). III получен восстановлением суспензии 10 *г* II в 150 *мл* спирта, 25 *г* Sn и 50 *мл* конц. HCl (кипячение несколько часов), т. пл. 215—216° (из разб. сп. 1 : 1). Ацетилирование 2 *г* III в 50 *мл* C_6H_6 1,6 *мл* $(CH_3CO)_2O$ привело к IV, т. пл. 309—310° (из разб. сп. 1 : 1).

А. Сергеев

6917. **Ультрафиолетовые спектры поглощения орто- и пара-хлоранизола в жидком и твердом состояниях.** Банерджи (Ultraviolet absorption spectra of ortho- and para-chloroanisole in the liquid and solid states. Banerjee S. B.), Indian J. Phys., 1957, **31**, № 3, 135—140 (англ.)

Получены УФ-спектры поглощения *о*- (I) и *п*-хлоранизолов (II) при т-рах 32 и —180°. Результаты сравниваются с данными по поглощению паров, полученными Сурьянараяна и Рао (РЖХим, 1955, 42369, 1957, 68199). При переходе от паров к жидкости наблюдается смещение полосы ν_0 в длинноволновую сторону на 600 $см^{-1}$ для I и на 477 $см^{-1}$ для II. Наличие в спектре жидкого I двух идентичных систем полос, одна из которых смещена относительно другой на 286 $см^{-1}$, объясняется возможностью существования в жидком I молекул с *цис*- и *транс*-положением метоксигруппы относительно атома хлора, тогда как в парах существует лишь *транс*-форма, а в твердом состоянии *цис*-форма. При т-ре —180° у I ν_0-полоса смещается в сторону меньших длин волн на 223 $см^{-1}$ по сравнению со спектром жидкости и остается лишь одна система полос. Из-за меньшего дипольного момента у II межмолекулярное поле в твердом состоянии воздействует на возбужденное электронное состояние меньше, чем у I.

О. Пахомова

6918. **Реакции производных гидразина. X. Спектры поглощения азинов и пиразолинов.** Куплетская Н. Б., Кост А. Н., Грандберг И. И., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 11, 3135—3138

Исследованы УФ-спектры поглощения р-ров в CH_3OH а) азинов ацетальдегида, масляного, изомасляного и изовалерианового альдегидов; б) азинов ацетона (I), метилэтил- и метилпропилкетонов, циклогексанона (II) и смешанного азина I и II (III); в) замещ. пиразолинов и их хлоргидратов: 5-CH_3-, 1-CHO-5-CH_3-, 4-CH_3-5-C_2H_5-, 4-*изо*-C_3H_7-5-*изо*-C_4H_9-, 4,4-$(CH_3)_2$-5-*изо*-C_3H_7-, 1-CHO-4,4-$(CH_3)_2$-5-*изо*-C_3H_7-, 1-CH_3CO-4,4-$(CH_3)_2$-5-*изо*-C_3H_7-, 1,4,4-$(CH_3)_3$-5-*изо*-C_3H_7-, 1-CHO-5-CH_3-3,5-$(C_3H_7)_2$-, 3-CH_3-5,5-$(CH_2)_5$-, 3,4-$(CH_2)_4$,-5,5-$(CH_2)_5$-, 1-CHO-3,4-$(CH_2)_4$-5,5$(CH_2)_5$ и 3,4-$(CH_2)_3$-5,5-$(CH_2)_4$-(IV). Приведены кривые спектров, λ(макс.) и lg ε. Подтверждено прежнее наблюдение (Grammaticakis, Bull. Soc. chim. France, 1948, 15, 973), что λ(макс.) альдазинов ниже 225 $м\mu$; найдено, что кетазины поглощают в области ~230 $м\mu$, кроме III (230 $м\mu$). Установлено, что у большинства исследованных пиразолинов имеются 2 полосы поглощения: 225—230 (lg ε = 3—5) и 320—330 $м\mu$ (lgε = 1—2), причем характер кривых поглощения мало зависит от замести-

телей; изменение спектров при переходе к хлоргидратам малохарактерно. Циклопентилиденциклопентанон (V) синтезирован р-цией 197 *г* циклопентанона и 96 *г* CaC_2 (кипячение 4 часа), выход 54%, т. кип. 119—122°/14 *мм*, 136—137°/25 *мм*, d^{20}_4 1,0169, $n^{20}D$ 1,5209. Гидразон V (VI) получен из 10 *г* 96%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 20 *г* V (~20°, 24 часа), т. пл. 90—91° (из. сп.). IV синтезирован 2 способами: 1) р-цией 30 *г* V и 11,4 *г* 96%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ в 15 *мл* C_4H_9OH (кипячение 6 час.), выход 95,7%, т. кип. 141—144°/22 *мм*, d_4^{20} 1,0049 $n^{20}D$ 1,5024; 2) кипячением VI в C_4H_9OH (6 час.), выход 68%. Сообщ. IX, см. РЖХим, 1957, 51268 А. С.

6919. Спектральная характеристика семихиноидной ступени окисления флавинов. Бейнерт (Spectral characteristics of flavins at the semiquinoid oxidation level. Beinert Helmut), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 20, 5323—5328 (англ.)

Изучение спектров поглощения рибофлавина (I), а также Na-соли флавинмононуклеотида (II) и флавинадениндинуклеотида (III) в области 230—1300 $m\mu$ при различных конц-иях I—III и в интервале pH 0—12, при прогрессирующем окислении восстановленных несколькими редуцирующими агентами форм показало, что наблюдаются полосы поглощения, имеющие макс. развитие при окислении на ~50%. По аналогии с энзимами, содержащими флавины в качестве простетических групп, эти полосы приписаны образующимся в качестве промежуточных продуктов семихиноидным формам I — III — в виде моно- или димеров, в зависимости от конц-ии и т-ры. Для мономеров семихинонов характерны λ(макс.) = 565 $m\mu$, pH 2—7, а при pH < 2 и выше батохромный сдвиг главного флавинового пика, который для II имеет при pH=6 значение λ(макс.) = =445 $m\mu$. Димеры поглощают главным образом в области 700—1100 $m\mu$. Приведены λ(макс.) I—III, а также семейства кривых поглощения II при различных значениях pH. А. Сергеев

6920. Электронные спектры поглощения нафтотриазинов. Симонетта, Фавини, Пьерпаоли (The electonic absorption spectrum of naphtotriazines. Simonetta M., Favini G., Pierpaoli V.), Nuovo cimento, 1957, 5, № 6, 1814—1816 (англ.)

Получены УФ-спектры р-ров 1,2- и 2,1-асимметричных нафтотриазинов в циклогексане и метиловом спирте. Приведена таблица частот полос поглощения и коэффициенты погашения. Для 1,2-*асимм*-нафтотриазина отмечено хорошее совпадение экспериментально полученных значений энергий возбужденных состояний и сил осцилляторов с рассчитанными по методу МО. О. Пахомова

6921. Потенциалы восстановления и светопоглощение замещенных нитробензолов. Холлек, Шиндлер (Reduktionspotential und Lichtabsorption substituierter Nitrosobenzole. Holleck Ludwig, Schindler Ralph), Z. Elektrochem., 1956, 60, №9-10, 1142—1144 (нем.)

Сняты видимые и близкие УФ-спектры поглощения р-ров различных *n*-замещенных нитрозобензола. Найдено, что положение полос поглощения, за исключением *n*-нитробензофенола, не зависит от pH среды. Сравнение частоты ν максимума поглощения, относимой авторами к переходу $n \rightarrow \pi^*$ неподеленной пары азота группы NO (ν в области 13 000—14 000 cm^{-1}), с потенциалами полуволны $E_{1/2}$ восстановления ряда этих соединений до соответствующих фенилгидроксиламинов при pH 7 (РЖХим, 1957, 71265) показало, что между $E_{1/2}$ и ν имеется линейная зависимость; исключениями являются лишь *n*-нитрозофенол и *n*-нитронитрозобензол. Показано, что $E_{1/2}$ и ν исследованных в-в изменяются симбатно с σ—коэф. ур-ния Гаммета. С. М.

6922. Исследования в области химии гетероциклов. XXX. Биароматические соединения в тиофеновом ряду. III. УФ-спектры поглощения соединений типа бифенила, содержащих тиофеновое кольцо. Джин, Норд (Studies on the chemistry of heterocyclics. XXX. Biaromatics in the thiophene series. III. The ultraviolet absorption spectra of biphenyl type compounds containing the thiophene ring. Jean George N., Nord F. F.), J. Organ. Chem., 1955, 20, № 10, 1370—1378 (англ.)

Определены УФ-спектры поглощения нескольких β-фенилтиофенов и 2,2′- и 3,3′-битиенилов, содержащих орто-заместители, и сравниваются со спектрами несопряженных частей. Повышенные интенсивности и гипсохромные сдвиги были типичным эффектом в случае некопланарных молекул, которые имели стерич. препятствия за счет громоздких групп. Из-за отсутствия сопряжения между кольцами в этих соединениях наблюдается приближенная аддитивность поглощения составных частей. Часть XXIX сообщ. II см. РЖХим, 1956, 54447. В. Глазков

6923. Спектры поглощения и строение замещенных хинолина, служащих исходными продуктами для противомалярийных средств. III. О таутомерии 2- и 4-оксипиридинов. Близнюков В. И., Резников В. М., Ж. общ. химии, 1955, 25, № 9, 1781—1794

Изучены УФ-спектры поглощения 2-окси-(I) и 4-оксипиридинов (II), 1-метил-2-пиридона и 2-этоксипиридина в нейтр. р-рителях, серной к-те и этаноляте натрия. Из подобия УФ-спектров I и II спектрам их N-метильных производных следует, что протон в I и II находится при кольцевом азоте. Из сопоставления спектров I и II со спектрами 3,5,5-триметил-2-циклогексен-1-она, *o*-оксиацетофенона и 2- и 4-аминопиридинов делается вывод, что кольцевой азот в молекуле I и II является электронопритягивающим, а кислород — электроноотдающим атомом. В соответствии с этим предлагаются следующие ф-лы строения I и II. В зависимости от условий р-ции (среды) электронная система молекулы может деформироваться с образованием реакционного центра как на кислороде, так и на азоте, результатом чего является двойственная реакционная способность I и II. Таутомерия у I и II по спектрам не обнаружена. Показано, что I и II образуют соли по кислороду как с к-тами, так и с щелочами (в к-те присоединение протона идет по кислороду, а не по азоту, в щелочи происходит отщепление протона от кольцевого азота). Часть II см. РЖХим, 1955, 31016. Е. Переслени

6924. Цианиновые красители. I. Поглощение цианинов — производных пиранотиазола и тиопиранотиазола. Спрэг (Cyanine dyes. I. Absorption of cyanines derived from pyranothiazole and thiopyranothiazoles. Sprague Robert H.) J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 9, 2275—2281 (англ.)

Исследованы видимые спектры поглощения ряда новых цианиновых красителей, часть которых оказалась сильными фотосенсибилизаторами: *а*) симметричных: йодистого 1,1′-диэтил-*бис*-(6,7-дигидро-4H-тиопирано (4,3 *d*) -тиазоло- (I)-, перхлората 1,1′-диэтил-*бис*-(6,7-дигидро-4H-тиопирано-(4,3*d*)-тиазоло)-(II) и перхлората 1,1′-диэтил-*бис*-(6,7-дигидро-5H-тиопирано-(3,2 *d*)-тиазоло (III)-карбоцианинов; б) несимметричных йодистых: 3,3′-диэтил-4′,5′,6′,7′-тетрагидрооксатиа- (IV), 1′,3-диэтил-6′,7′-дигидро-4′H-оксапирано-(4,3*d*)-тиазоло-(V), 1′,3-диэтил-6′7′-дигидро-4′H-оксатиапирано-(4,3*d*)-тиазоло-(VI), 1′3-диэтил-6′7′-ди-

гидро-5'Н-оксатиапирано-(3,2*d*)-тиазоло-(**VII**), 1-этил-2',5'-диметил-1'-фенил-6,7-дигидро-4Н-пирано-(4,3*d*)-тиазоло-3'-пирроло-(**VIII**), 1-этил-2',5'-диметил-1'-фенил-6,7-дигидро-4Н-тиопирано-(4,3*d*)-тиазоло-3'-пирроло-(**IX**) и 1-этил-2'5'-диметил-1'фенил-6,7-дигидро-5Н-тиопирано-(3,2*d*)-тиазоло-3'-пирроло (**X**) карбоцианинов; *в*) йодистых 2-*n*-диметиламиностирил-1-этил-6,7-дигидро-4Н-пирано-(4,3 *d*)-(**XI**), 4Н-тиопирано-(4,3*d*)-(**XII**) и -5Н-тиопирано-(3,2 *d*)-тиазолия-(**XIII**); *г*) 3-этил-5-[(1-этил-6,7-дигидро-4Н-пирано (4,3*d*) (1Н) тиазолилиден)-этилиден]-(**XIV**), -5-[(1-этил-6,7-дигидро-4Н-тиопирано (4,3*d*) (1Н) тиазолилиден)-этилиден]- (**XV**) и -5-[1-этил-6,7-дигидро-4Н-тиопирано (3,2*d*) (1Н) тиазолилиден)-этилиден] (**XVI**)-роданина в CH_3OH. Приведены λ(макс.) **I—XVI** и «девиации» λ(макс.) **IV—XVI**, определенные по Брукеру (Brooker L. G. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 5332 и более ранние работы). На основании полученных величин девиаций найдено, что в ряде случаев соотношение степени основности входящих гетероциклич. групп, главным образом серусодержащих, отличается от ожидаемого на основании аналогий, что объяснено стабилизирующим влиянием атома S на резонансные структуры, различным в зависимости от положения S. 3-бромтетрагидро-4-пирон (**XVII**) получен р-цией 30 *г* тетрагидро-4-пирона и 54 *г* N-бромсукцинимида (**XVIII**) в 200 *мл* сухого CCl_4 (УФ-облучение, кипячение 20 мин.), выход 24%, т. кип. 76—80°/12 *мм*. 2-метил-6,7-дигидро-4Н-пирано-(4,3*d*)-тиазол (**XIX**) синтезирован конденсацией 13 *г* **XVII** и 5,5 *г* CH_3CSNH_2 (**XX**) в 25 *мл* абс. спирта (~80°, ~1 час), выход 40%, т. кип. 110—115°/15*мм*. Йодистый 1-этил-2-метил-6,7-дигидро-4Н-пирано-(4,3*d*)-тиазолий (**XXI**) получен р-цией 5 *г* C_2H_5J (**XXII**) и 2,1 *г* **XIX** (кипячение 24 часа), выход 83%, т. пл. 142—143° (разл.). 7-бром-2-метил-6,7-дигидро-4Н-пирано-(4,3*d*)-тиазол (**XXIII**) синтезирован р-цией 3,1 *г* 3,5-дибромтетрагидро-4-пирона и 1,5 *г* **XX** в 25 *мл* абс. спирта (~80°, 1 часа), выход 9%, т. кип. 140—145°/15 *мм*. Кипячением 0,3 *г* **XXIII** и избытка **XXII** получена четвертичная соль (ЧС) соответствующего тиазолия, выход 10%, т. пл. 164—168° (разл.; из абс. сп.). 2-метил-6,7-дигидро-4Н-тиопирано-(4,3*d*)-тиазол (**XXIV**) синтезирован р-цией 20 *г* тетрагидро-1-тио-4-пирона и 30,5 *г* **XVIII** в 50 *мл* сухого CCl_4 (кипячение) и последующей р-цией полученного неочищ. бромида с 12 *г* **XX** в 25 *мл* абс. спирта (0°, 24 часа; ~20°, 3 суток), выход 17%, т. кип. 125—135°/8 *мм*; хлоргидрат получен насыщением р-ра 16 *г* **XXIV** в 500 *мл* абс. эфира сухим HCl (0°), выход 62%, т. пл. 180—181° (из абс. сп.). Нагреванием эквимолекулярных кол-в **XXIV** и $(C_2H_5)_2SO_4$ (**XXV**) (110—115°, 5 мин.) синтезирована соответствующая ЧС (**XXVI**). 2-метил-6,7-дигидро-5Н-тиопирано (3,2 *d*)-тиазол (**XXVII**) синтезирован конденсацией 25 *г* тетрагидро-1-тио-3-пирона и 38,2 *г* **XVIII** в 50 *мл* сухого CCl_4 (кипячение 5 мин.) и дальнейшей р-цией полученного неочищ. бромида с 15 *г* **XX** в 100 *мл* абс. спирта (0°, 3 часа; ~20°, 12 час.; ~80°, 2 часа), выход 36%, т. кип. 90—92°/0,5 *мм*. Нагреванием **XXVII** и **XXV** аналогично **XXVI** получена ЧС (**XXVIII**). Р-цией 10 *г* **XXVII** и 20 *г* **XXII** (кипячение 16 час.) получена ЧС (**XXIX**), выход 68%, т. пл. 150—153° (разл.; из абс. сп.). **I—XVI** синтезированы конденсацией ЧС и 2-го компонента (К) р-ции (перечисляются в-во, ЧС, кол-во (*г*), К, кол-во (*г*), р-ритель, кол-во (*мл*), время кипячения (мин.), выход в %, т. пл. в °С (р-ритель): **I**, **XXI**, 3,1, $CH(OC_2H_5)_3$ (**XXX**), 3, пиридин, 25, 90, 6, > 300 (из CH_3OH); **II**, **XXVI**, 12,8, **XXX**, 14, пиридин, 35, 75, 6, 246—247 (из сп.); **III**, **XXVIII**, 6,5, **XXX**, 6, пиридин, 32, 90, 0,3, 233—234 (из сп.); **IV**, *n*-толуолсульфонат 1-этил-2-метил-4,5,6,7-тетрагидробензотиазолия, 3,5, йодистый 2-(2-ацетанилидовинил)-3-этилбензоксазолий (**XXXI**), 4,34, пиридин, 17, 15, 20, 239—240 (из CH_3OH); **X**, **XXI**, 9,3, **XXXI**, 13, пиридин, 90, 15, 74, 259—260 (из CH_3OH); **VI**, **XXVI**, 9,8, **XXXI**, 13, сп., 50, 5, 23, 244—246 (из CH_3OH); **VII**, **XXVIII**, 3,25, **XXXI**, 4,3, сп., 25, 5, 29, 246—247 (из CH_3OH); **VIII**, **XXI**, 1,55, 2,5-диметил-1-фенилпирролальдегид-3 (**XXXII**), 1,0, сп., 15, 15, 61, >300 (из CH_3OH); **IX**, **XXVI**, 3,25, **XXXII**, 2, сп., 35, 5, 3, 245—246 (из сп.); **X**, **XXIX**, 1,1, **XXXII**, 0,7, сп., 10, 5, 44, 229—231 (из сп.); **XI**, **XXI**, 1,6, *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ (**XXXIII**), 1,5, сп., 15, 60, 59, 233—235 (из CH_3OH); **XII**, **XXVI**, 2,45, **XXXIII**, 1,15, сп., 15, 30, 4, 247—249 (из сп.); **XIII**, **XXIX**, 1,1, **XXXIII**, 0,5, сп., 10, 15, 67, 256—257 (из CH_3OH); **XIV**, **XXI**, 1,6, 5-ацетанилидометилен-3-этилроданин (**XXXIV**), 1,5, сп., 25, 15, 49, 234—235 (из CH_3OH); **XV**, **XXVI**, 3,25, **XXXIV**, 2,94, сп., 35, 30, 5,4, 231—232 (из CH_3OH); **XVI**, **XXIX**, 1,1, **XXXIV**, 1, пиридин, 10, 5, 20, 235—236 (из CH_3OH). Как конденсирующий агент для **II**, **V — VII** и **XIV—XVI** добавлен $(C_2H_5)_3N$, для **VIII—XIII** — пиперидин. А. Сергеев

6925. Расчет и интерпретация колебательных спектров этана и его дейтерозамещенных. Ковалев И. Ф., Ж. физ. химии, 1957, **31**, вып. 2, 362—371 (рез. англ.)

Основой расчета служили литературные и эксперим. данные по спектрам комб. расс. и ИК-спектрам поглощения C_2H_6, C_2H_5D, C_2HD_5, C_2D_6. При отнесении частот этих молекул к представлениям групп симметрии вычислялись чувствительности частот к различным параметрам и по методу Л. С. Маянца (Тр. Физ. Ин-та АН СССР, 1950, 5, 63) исследовалось влияние изотопич. замещения на частоты. При составлении вековых ур-ний ангармоничность учитывалась по ф-ле: $\omega' = \omega(1+\eta_i\omega)$. Коэф. ангармоничности η вводились отдельно для вал. и деф. кол. и оказались равными соответственно — 0,0101 и —0,0186 *см*. По методу вариации найдена следующая система силовых постоянных молекул этана: С — С 7,576; С — Н 8,695; С — С, НСС 0,466; С — С, С — Н —0,001; С — H_1 С — H_2 0,079, С — H_1, С — H_4 —0,032; С — H_1, С — H_5 —0,003, H_1CH_2, H_1CC — 0,038; H_1CH_2, H_2CH_3 —0,032; H_1CC, H_2CC —0,032; НСН 0,767; НСС 0,971, H_1CC, H_5CC_6 —0,012; H_1CC, H_4CH_6 —0,012; H_1CH_2, H_4CH_5 —0,023; H_1CH_2, H_4CH_6 —0,020; H_1CC, H_4CC 0,135; H_1CC, H_5CC —0,030; H_1— С, H_1CH_1 0,378; H_1— С, H_1CC 0,373; H_1— С, H_2CH_3 0,006; H_1 H_2CC 0,004; H_1 — С, H_5CH_6 —0,030; H_1 — С, H_4CH_6 —0,034; H_1— С, H_4CC —0,039; H_1 — С, H_5CC —0,031 (10^6 $см^{-1}$). Для молекулы этана принята модель D_3h. Приводится таблица наблюденных и соответствующих вычисленных частот с отнесением их к представлениям групп симметрии и к координатам симметрии для следующих молекул: C_2H_6, C_2H_5D, CH_2D — CH_2D (C_2h), CH_2D — —CH_2D (C_2), CHD_2—CHD_2 (C_{2h}), CHD_2— CHD_2(C_2), CD_3— CD_2H, C_2D_6. В этой же таблице помещен вычисленные частоты колебаний молекул CH_3—CD_2H (C_s), CH_3— CD_3, CH_2D—CHD_2(C_s), CH_2D — CHD_2 (C_1), CH_2D — CD_3 (C_s). В другой таблице дана интерпретация обертонов и составных частот, наблюденных в спектрах CH_3— CH_2D и CHD_2— CHD_2 (C_{2h}, C_2). Предложенная интерпретация фундаментальных частот подтверждается правилами произведений, составленных на основании правил распадения типов симметрии. Расчеты согласуются с фактом существования поворотной изомерии для молекул CH_2D — CH_2D и CHD_2—CHD_2. М. Ковнер

6926. Средние колебательные частоты в жидкостях. Баррер (Mean vibration frequencies in liquids. Barrer R. M.), Proc. Chem. Soc., 1957, May, 143—145 (англ.)

Предложен метод вычисления средних колебательных частот углеводородов в жидком состоянии, на основе величин энтропий газообразных углеводородов и их энтропий испарения. Приведены результаты, полученные для десяти различных предельных углеводородов. См. также РЖХим, 1957, 37319. Б. Головнер

6927. Инфракрасные спектры поглощения. Исидзака (OHとは. 石坂哲夫), 薬局の領域, Яккёку-но рёики, 1957, 6, № 5, 28—29 (японск.)

6928. Инфракрасная спектроскопия и химическая реакционная способность. Жозьен (Spectroscopie infrarouge et réactivité chimique. Josien Marie-Louise), Cahiers phys., 1957, № 78, 49—58 (франц.)

Обзор. Библ. 54 назв. Е. Покровский

6929. О структуре полос поглощения жидких H_2O, D_2O и HDO, определяемой строением их молекул. Буланин М. О., Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 5, 557—561

Получены ИК-спектры поглощения жидких слоев H_2O, D_2O и HDO в области частот вал. кол. Полосы H_2O и D_2O имеют сложную структуру с намечающимися боковыми максимумами, что не наблюдается в спектре HDO. Автор объясняет сложную структуру полос наложением симметричного и асимметричного колебаний молекул. Такого перекрытия нет в спектре HDO, в котором из-за низкой симметрии молекулы вал. кол. находятся на большом расстоянии друг от друга. Делается вывод, что для объяснения сложности полос поглощения воды нет необходимости привлекать причины межмолекулярного характера (Errera J. и др., J. Chem. Phys., 1940, 8, 63). В. Броуде

6930. Инфракрасный спектр додекакарбонила железа. Коттон, Уилкинсон (Infrared spectrum of iron dodecacarbonyl. Cotton F. A., Wilkinson G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 3, 752—753 (англ.)

Получен ИК-спектр в области 450 — 3000 $см^{-1}$ $Fe_3(CO)_{12}$ (I) в р-ре CCl_4, CS_2 и $CHCl_3$. Обнаружены полосы 2043, 2020, 1997, 1858, 1826, 594 и 575 $см^{-1}$. Обсуждаются вопросы отнесения частот и структуры I. Предложенная ранее структура (Sheline R. K., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 1615) с кетонными мостиками отвергается. Е. Шусторович

6931. Об инфракрасном спектре поглощения $K_3Cu(CN)_4$ в водном растворе и в кристаллическом состоянии. Бонино, Фаббри (Sullo spettro ultrarosso di assorbimento del cuprotetracianuro di potassio in soluzione acquosa ed allo stato cristallino. Bonino Giovanni Battista, Fabbri Gianfranco), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat e. natur., 1957, 22, № 4, 402-411 (итал.)

Получены ИК-спектры $K_3Cu(CN)_4$ в водн. р-ре и кристаллич. состоянии и рассмотрены вал. кол. $C\equiv N$ и Cu — C. При тетраэдрич. строении иона $Cu(CN)_4$ в ИК-спектре должны быть активны по одной частоте вал. кол. $C\equiv N$ и Cu — C (трижды вырожденные колебания). В ИК-спектре р-ра обнаружена одна частота вал. кол. $C\equiv N$ при 2078 $см^{-1}$. В кристалле симметрия иона понижена до D_3 и активными в ИК-спектре могут быть 3 частоты ($2A_2 + 1E$). В ИК-спектре кристалла в области 2034—2090 $см^{-1}$ найдено 2 группы по 3 полосы в каждой: интенсивные полосы при 2090, 2082 и 2076 $см^{-1}$ и слабые при 2055, 2041 и 2034 $см^{-1}$. По мнению авторов, интенсивные полосы соответствуют предсказанным теорией трем активным колебаниям $C\equiv N$, а слабые являются комбинациями этих частот с колебанием решетки. Частота 641 $см^{-1}$ отнесена к колебанию Cu — C, не расщепленному в кристалле. М. Д.

6932. Исследование ртутноазотных соединений с помощью инфракрасной спектроскопии. Бродерсен, Бехер (Infrarotspektroskopische Untersuchung von Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen. Brodersen Klaus, Becher Hermann J.), Chem. Ber., 1956, 89, № 6, 1487—1495 (нем.)

Сняты ИК-спектры в области 2,5—3,33 μ и 6,67—20 μ следующих в-в: $Hg(NH_3)_2Cl_2$, $Hg(NH_3)_2Br_2$, $HgNH_2Cl$, ромбич. и куб. $HgNH_2Br$, Hg_2NHBr_2, Hg_2NBr, Hg_2NJ, $Hg_2NOH \cdot 2H_2O$. При интерпретации спектров принято, что тяжелый атом Hg практически не колеблется. На основании рентгеноструктурных данных о строении молекул составлены ур-ния, связывающие частоты колебаний связи Hg — N с силовой постоянной этой связи f и силовой постоянной d угла Hg—N—Hg. По опытным значениям частот ($см^{-1}$) определены силовые постоянные (10^5 $дн/см$): $Hg_2NOH \cdot 2H_2O$ 658, $f + 4d = 2,68$, $f = 2,23$; Hg_2NBr 655, $f + 4d = 2,65$, $f = 2,21$; Hg_2NJ 625, $f + 4d = 2,42$, $f = 2,02$; Hg_2NHBr_2 458, 635; $f = 2,70$; $HgNH_2Cl$ (ромб.) 476, 570, $f = 2,31$; $HgNH_2Br$ (ромб.) 476, 559, $f = 2,31$; $HgNH_2Br$ (куб.) 500, 515, $f + 2d = 2,43$, $f = 2,21$. Приводится таблица частот вал. и плоских и неплоских деф. кол. групп NH в $HgNHBr_2$, $HgNH_2Cl$, $HgNH_2Br$ (ромб. и куб.), $Hg(NH_3)_2Cl_2$, $Hg(NH_3)_2Br$. Из этой таблицы сделан вывод о четырехвалентности азота в Hg — N-соединениях. Строение их, установленное рентгенографически, получает спектроскопич. подтверждение. М. Ковнер

6933. Об инфракрасном спектре кристаллического гексацианокобальтиата калия при температуре жидкого азота. Фаббри (Sullo spettro ultrarosso del cobalticianuro di potassio cristallino alla temperatura dell'azoto liquido. Fabbri Gaianfranco), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci fis., mat. e natur., 1957, 22, № 4, 488—491 (итал.)

6934. Инфракрасные спектры комплексов металлов. III. Инфракрасные спектры оксалатов металлов. Фудзита, Накамото, Кобаяси (Infrared spectra of metallic complexes. III. The infrared spectra of metallic oxalates. Fujita Junnosuke, Nakamoto Kazuo, Kobayashi Masahisa), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 1014—1015 (англ.)

Получены ИК-спектры оксалатов Al^{3+}, Co^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+} в нуйоле в области 400—1700 $см^{-1}$. Принято, что свободный ион оксалата имеет симметрию V_h, а координированный с металлом ион оксалата — симметрию C_{2v}. Найдено, что при переходе в последовательности Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Co^{3+} и Al^{3+} частоты 2ν (C — O), асимм. δ (O — C — O) и асимм. δ (O — C — O) повышаются, а другая частота 2ν (C — O) и симм. δ (C — C — O) понижаются. На основании этого авторы заключают, что в указанной последовательности растет прочность связей M — O. Часть II см. РЖХим, 1957, 18168. М. Д.

6935. Колебательный спектр диметилфосфина. Бичелл, Катлафский (Vibrational spectrum of dimethylphosphine. Beachell Harold C., Katlafsky Bernard), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 182—185 (англ.)

Получены ИК-спектр в области 2—16 μ газообразного и спектр комб. расс. жидкого $(CH_3)_2PH$. На основе эксперим. данных предложено следующее отнесение основных частот к представлениям группы Cs и к колебаниям связей и углов ($см^{-1}$): скелетные колебания A' ν_1 2290 вал. кол. P — H, ν_2 1000 симм. деф. кол. P — H, ν_3 664 симм. вал. кол. P — C, ν_4 265 симм. деф. кол. P — C; A'' ν_5 1146 асимм. деф. кол. P — H, ν_6 710 асимм. вал. кол. P — C; колебания метильной группы A' ν_7, ν_8 и ν_9 2917, 2853 и 2809 симм. вал. кол. C — H, ν_{10}, ν_{11} и ν_{12} 1338, 1297 и 1281 симм. деф. кол. C — H, ν_{19}, ν_{20} и ν_{23} 948, 822 и 236 деф. кол. CH_3; A'' ν_{13}, ν_{14} и ν_{15} 2996, 2982 и 2932 асимм. вал. кол. C — H,

ν_{16}, ν_{17} и ν_{18} 1440, 1440 и 1415 асимм. деф. кол. C — H, ν_{21}, ν_{23} и ν_{24} 964, 857 и (318?) деф. кол. CH_3. Интерпретированы обертоны и составные частоты. Е. Попов

6936. Инфракрасный спектр и частота плоского деформационного колебания O — H в CH_3CD_2OH. Хаджи, Ерамич (The infra-red spectrum and the OH in-plane deformation frequency in CCD_2OH. Hadzi D., Jeramié D.), Spectrochim. acta, 1957, 9, № 3, 263 (англ.)

ИК-спектр CH_3CD_2OH (I) содержит широкую полосу в области 1400 $см^{-1}$, которая замещается в парах узкой полосой 1285 $см^{-1}$ и в р-ре CCl_4 — полосой 1212 $см^{-1}$. В спектре CH_3CD_2OD наблюдается понижение этой частоты, что подтверждает ее отнесение к плоскому деф. кол. OH. В области 900—1200 $см^{-1}$ спектр I имеет 2 полосы 1175 и 936 $см^{-1}$, отнесенные к скелетным колебаниям, сильно взаимодействующим с $\delta(CD_2)$. Б. Головнер

6937. Инфракрасные спектры обычных и дейтерированных в метильной группе спиртов. Тарт, Депонтьер (Spectres infrarouges des alcools ordinaires et deuteres dans le goupe hydroxyle. Tarte P.J., Deponthiere R.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, 66, № 7-8, 525—542 (франц.; рез. англ.)

Частота δ'_{OH} плоского деф. кол. OH по оценкам различных авторов находится в области 1000—1400 $см^{-1}$. Для более точного ее определения исследованы ИК-спектры дейтерированных в метильной группе первичных, вторичных и третичных спиртов. Они приготовлены путем гидролиза оксалатов, алкоголятов Al и Na и из ROMgX и D_2O. В области 600—1600 $см^{-1}$ сняты кривые поглощения CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, C_4H_9OH, 2-пропанола, 2-бутанола, третичных бутанола и амила и соответствующих монодейтерос иртов. В ряде случаев сняты кривые поглощения в области 2500—4000 $см^{-1}$. Анализ кривых позволяет прийти к следующим выводам. Частота δ'_{OH} принимает значения 1230, 1245, 1140 $см^{-1}$ соответственно в первичных, вторичных и третичных спиртах. В дейтерированных пропиловом, метиловом и этиловом спиртах δ'_{OD} равна 840, 860, 880 $см^{-1}$. Отношение частот близко к $\sqrt{2}$. В спектрах C_2H_5OH и C_2H_5OD найдены еще полосы 1030 и 790 $см^{-1}$, также отнесенные к δ'_{OH} и δ'_{OD}. В спектре C_3H_7OH также найдена полоса 1030—1050 $см^{-1}$, но соответствующая полоса в спектре C_3H_7OD не наблюдена. В случае C_3H_5OH и C_3H_5OD при дейтерировании две частоты исчезают и появляется одна. Описанные свойства спектров позволяют заключить, что спирты могут быть подразделены на три группы: 1) аллиловый, поворотных изомеров нет; 2) этиловый и пропиловый, возможно существование двух поворотных изомеров; 3) вторичные и третичные спирты, имеется взаимодействие между δ'_{OH} и другой какой-либо близкой частотой, исчезающей при дейтерировании. М. Ковнер

6938. Инфракрасный спектр дитиоуксусной кислоты. Мекке, Шпизекке (Das Infrarotspektrum der Dithioessigsäure. Mecke Reinhard, Spiesecke Hilmar), Chem. Ber., 1956, 89, № 5, 1110—1116 (нем.)

Получены ИК-спектры жидкой и газообразной $C_2H_4S_2$ (I) в области 1 — 25 μ, в которых найдена 41 частота. Сопоставление полученных спектров со спектрами других уксусных к-т и их производных дает возможность выделить основные частоты и отнести их к колебаниям связей и углов: 216 τ CH_3 290 Г (определены из составных частот), 406, 450 Δ, 581 ν C — SH, 860 δ_s SH, 903 ν C — C, 1010 γ CH_3, 1107 ρ CH_3, 1216 ν C=S 1357 $\delta_s CH_3$, 1431 δ_a CH_3, 2481 ν_s S—H, 2915 $\nu_s CH_3$, 2976 ν_a CH_3. Высокая интенсивность полосы ν SH в I и C_2H_4OS (II) объясняется высокой полярностью связи SH, обусловленной влиянием соседних полярных групп C = S и C = O. Сняты кривые поглощения жидкой (в области 1—25 μ) и газообразной (в области 1—15 μ) II при т-рах 25, 70 и 100°. С повышением т-ры возрастает интенсивность полосы 1225 $см^{-1}$, близкой к частоте вал. кол. связи C = S. Одновременно появляется частота вал. кол. OH. Сделан вывод о наличии таутомерного равновесия $CH_3COSH \rightleftarrows CH_3CSOH$. М. К.

6939. Исследование органических поликристаллических слоев с помощью инфракрасной спектроскопии в линейно поляризованном свете. Мекке, Грейнахер (Infrarotspektroskopische Untersuchungen mit linear polarisiertem Licht an organischen, polykristallinen Schichten. Mecke R., Greinacher E.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 4, 530—536 (нем.)

Описана методика очистки и приготовления ориентированных кристаллич. пленок. Исследованы ИК-спектры поглощения поляризованного света в области 700—2000 $см^{-1}$ 1-бромонадекана, 1,18-дибромоктадекана, фенола, дейтерофенола, дифенила, толана, стильбена, азобензола и димера нитробензола. В каждом случае углы φ установки поляризатора составляли 0°, 30°, 60°, 90°. Для каждой полосы строились графики зависимости отношения коэф. экстинкции E к E(макс.) от φ, имеющие вид функции $\cos^2$. По значениям E(макс.) и E(мин.) вычислены коэф. дихроизма D. Составлена таблица направлений колебаний, активных в ИК-спектрах, для 32 групп симметрии. Сопоставление этой таблицы с результатами измерений позволяет составить для всех вышеперечисленных в-в таблицу коэф. D, φ(макс.) и отнесения частот к представлениям групп симметрии. При расположении полос по значениям φ(макс.), при которых $E = E$ (макс.), выделяются для каждого в-ва 2 или 3 группы полос. В спектрах кристаллов наблюдается особенность: полосы, являющиеся в жидкостях или р-рах одиночными, расщепляются на 2 компоненты, отличающиеся значениями D. $\Delta\nu$ составляет 2—15 $см^{-1}$. М. Ковнер

6940. Инфракрасный спектр поглощения продуктов озонирования олеиновой кислоты и этилового эфира олеиновой кислоты. Бринер, Дальвиг (Spectre d'absorption infrarouge des produits d'ozonation de l'acide oléique et de l'oléate d'éthyle. Briner Emile, Dallwigk Edouard), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 13, 1695—1699 (франц.)

При озонировании олеиновой к-ты (I) пропусканием смеси O_2-O_3 в ИК-спектре к-ты наблюдается расширение полосы 1708 $см^{-1}$, связанной с колебаниями карбонильных групп, и увеличение интенсивности поглощения в области 1090—1100 $см^{-1}$. При озонировании к-ты образуется альдегид пеларгоновой к-ты (II) (полоса поглощения 1727 $см^{-1}$) и хемиальдегид азелаиновой к-ты. Одновременно происходит самоокисление с образованием пеларгоновой перкислоты (1740 $см^{-1}$) и II (1707 $см^{-1}$). Аналогичные результаты получены при озонировании р-ра 0,1 н. I в CCl_4. Об образовании II (1702 $см^{-1}$) и азелаиновой (1710 $см^{-1}$) к-ты свидетельствует увеличение интенсивности полосы поглощения 1415 $см^{-1}$. При озонировании эфира I происходит расширение полосы поглощения карбонила эфира и усиления полосы поглощения озонидов 1100 $см^{-1}$. Е. П.

6941. Инфракрасный спектр поглощения 2,2'-дипиррилкетона. Бонино, Мироне (Sullo spettro ultrarosso d'assorbimento del 2,2'-dipirrilchetone. Bonino Battista, Mirone Paolo), Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1956, 21, № 5, 242—246 (итал.)

Получен ИК-спектр 2,2'-дипиррилкетона (I) в твердом состоянии и в р-ре CCl_4. Найдено, что в спектре твердого I частоты колебаний групп NH и CO сильно

смещены: 1-я гипсохромно, 2-я батохромно аналогичным полосам 2-пирролальдегида (II) и 2-ацетилпиррола (III); в р-ре аномалии не наблюдается. Авторы объясняют полученные данные наличием в твердом I связей N...H...N и интенсивным сопряжением группы CO с пиррольными ядрами, что связано с плоским строением молекулы I. Приведены ν(макс.) ИК-спектров I—III и пиррола. А. Сергеев

6942. Исследование веществ, существующих в жидкокристаллическом состоянии, по их инфракрасным спектрам. Майер, Энглерт (Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Substanzen mit kristallinflüssigen Phasen. Maier Wilhelm, Englert Gerhard), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **12**, № 1-2, 123—127 (нем.)

Исследовались спектры 7 различных 4,4′-ди-*н*-алкоксиазоксибензолов и 4,4′-ди-*н*-гексоксиазобензола в интервале длин волн 1—15 μ (частично до 25 μ) в твердом, жидкокристаллич. и нормальном жидком состояниях. Спектры исследованных в-в как по числу и положению полос, так и по их интенсивности и полуширине в обеих жидких фазах совпадают, что противоречит высказавшемуся ранее предположению, что переход из жидко-кристаллич. в нормальное жидкое состояние сопровождается «размораживанием» внутримолекулярных вращательных степеней свободы (РЖХим, 1956, 3398; 1956, 28407). Сравнительное изучение различных 4,4′-дигалогеназо- и -азоксибензолов показало, что между 870 и 1070 *см*$^{-1}$ лежат полосы валентных колебаний алкоксигруппы; в этой области в спектрах обеих жидких фаз и в спектрах р-ров у пропоксиазокси- и пентоксиазокси-связей появляется дополнительная полоса, не наблюдающаяся в твердокристаллич. состоянии; она приписывается новой поворотно-изомерной форме алкильной цепи. Аналогичное явление наблюдается также у гексокси- и гептокси-связей. Приводятся графики зависимости $\sin^2 \vartheta$ (ϑ — угол между осью молекулы и оптич. осью образца) от т-ры. В случае нематич. жидких кристаллов 4,4′-диметоксиазоксибензола, 4,4′-ди-*н*-пентоксиазоксибензола, 4,4′-ди-*н*-гептоксиазоксибензола и 4,4′-ди-*н*-гексоксиазоксибензола. $\sin^2 \nu$ линейно растет с т-рой вплоть до т-р, близких к точке перехода, где круто возрастает, достигая некоторой конечной величины. У 4,4′-ди-*н*-гептоксиазоксибензола (смектич.) и 4,4′-ди-*н*-гексоксиазобензола (твердокристаллич.) $\sin^2 \nu$ не зависит от т-ры. В. Анзигитов

6943. Проявление свойств группы NH_2 ароматических аминов в инфракрасных спектрах. I. Частоты колебаний. II. Измерения интенсивности. Калифано, Мочча (Comportamento spettroscopico del gruppo NH_2 delle ammine aromatiche nell'infrarosso. I. Frequenze di oscillazione. II. Misure dl intensita. Califano Salvatore, Moccia Roberto), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 11, 1014—1021, 1957, **87**, № 1, 58—66 (итал.)

I. Получены ИК-спектры поглощения р-ров 14 ароматич. аминов в CCl_4 в области частот вал. кол. группы NH_2. В зависимости от константы Гамметта σ частоты симметрич. и антисимметрич. колебаний группы NH_2 увеличиваются с ростом σ, изменяясь в пределах 3370—3410 *см*$^{-1}$ и 3450—3510 *см*$^{-1}$. У соответствующих ароматич. к-т частота вал. кол. OH уменьшается с ростом σ. Противоположной зависимости частот вал. кол. обеих групп от σ соответствует аналогичный характер зависимости хим. активности водорода аминогруппы аминов в р-циях замещения и эфиров ароматич. к-т в р-циях гидролиза. Увеличение частот колебаний группы NH_2 в ароматич. соединениях по сравнению с алифатическими объясняется тем, что в первых осуществляется в основном тригональная гибридизация орбит атома N, а в последних — тетраэдрическая. Е. Никитин

II. Изучено поведение NH_2-группы путем точного измерения интегральной интенсивности (*A*) полос продольных симметрич. и антисимметрич. колебаний для анилина, *n*-фтор-, *м*- и *n*-хлор-, *м*- и *n*-бром-, *м*- и *n*-нитроанилинов, *м*- и *n*-толуидинов, *n*-фенилендиамина и *н*-аминоацетофенона. Подтверждено постепенное увеличение *A* с увеличением константы σ Гамметта, обнаруженное ранее путем измерения кажущихся мол. коэф. поглощения ε (см. выше). Для антисимметрич. полосы *A* — линейная, для симметрич.— экспоненциальная функция σ. С качеств. стороны характер наблюдаемых явлений не противоречит выдвинутой ранее (см. ссылку выше) гипотезе об изменении степени гибридизации в валентном состоянии азота — от тетраэдрич. sp^3 к тригональной sp^2— с изменением электрофильной способности заместителей; различие же зависимости поведения антисимметрич. и симметрич. полос от σ не может быть объяснено на основе имеющихся данных. А. Сергеев

6944. N-оксиды пиримидина и их характеристическое инфракрасное поглощение. Уайли, Слеймейкер (Pyrimidine N-oxides and their infrared absorption characteristics. Wiley Richard H., Slaymaker Stephen C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 9, 2233—2236 (англ.)

Исследованы ИК-спектры производных пиридина (I) и пиримидина (II) и их N-оксидов. Даны отнесения ряда колебаний кольца в I и II. Найдено, что N-оксиды показывают сильную полосу 1255—1300 *см*$^{-1}$, относящуюся в вал. кол. N — O, и полосу в области 847—872 *см*$^{-1}$. Первая полоса смещается в сторону низких частот в спектрах р-ров, где р-ритель способен образовывать водородные связи с N-оксидами. Существование водородных связей подтверждается появлением полосы ∼2950 *см*$^{-1}$ в ИК-спектрах р-ров N-оксидов в $CHCl_3$(отсутствует в CCl_4). Это сопоставлено со сдвигами максимумов поглощения в УФ-спектрах N-оксидов в разных р-рителях. Б. Головнер

6945. О строении 2,4,6-три дибромметилен—1,3,5-тритиана. Мекке, Шпизекке (Über die Struktur des 2.4.6-Tris-dibrommethylen-1.3.5-trithians. Mecke Reinhard, Spiesecke Hilmar), Chem. Ber., 1956, **89**, № 11, 2335—2540 (нем.)

Для в-ва, названного гексабромтрисульфидом, предполагалась ф-ла $C_6H_2Br_6S_3$ (I) (Fromm E., Mangler G. Ber. dtch. chem., 1901, **34**, 204). Для изучения его строения получены ИК-спектры поглощения в области 1—15 μ р-ра I в CCl_4 и CS_2 и твердого I, спрессованного с KBr. В последнем случае получена кривая поглощения также в области 13—25 μ. Спектр не содержит полос, относящихся к колебаниям атомов H, и таковые не присутствуют в I. Для сравнения получены ИК-спектры монометилэфира, исследуемого в-ва и тритиана, в которых ясно видн полосы, относящиеся к колебаниям атомов H. Из спектра сделано заключение о наличии в исследуемом в-ве связей C = C, C—S, —C—Br и предложена следующая ф-ла I: $Br_2C=CSC(=CBr_2)SC(=CBr_2)S$. Сопоставление числа полос в спектре I с правилами отбора показывает, что молекула I имеет симметрию C_{3v} или D_{3h}. В УФ-спектре поглощения найдены максимумы 304 и 275 *м*μ, отнесенные к возбуждению электрона атома S. Смещение в сторону коротких волн объясняется мезомерией. М. Ковнер

6946. Инфракрасный спектр поглощения тетра-*трет*-бутилстильбенхинона. Бон, Кемпбелл (Infrared spectrum of tetra-*t*-butylstibenequinone. Bohn C. R., Campbell Tod W.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 4, 458—460 (англ.)

Исследованы ИК-спектры поглощения 3,5,3′,5′-тетра-*трет*-бутилстильбенхинона (I), 3,5,3′,5′-тетра-*трет*-бутил-*n,n*′-диоксистильбена (II) и 3,5,3′,5′-тетра-*трет*-бутил-*n,n*′-диоксидибензила (III). В спектрах II и III найдена резкая полоса свободного гидроксила при 2,75 μ. Отсутствие полос, характерных для участвующего в образовании водородной связи гидроксила, объясняется стерич. препятствиями, обусловленными *трет*-бутильными группами. В спектре I полоса C = O расположена при 6,22 μ. По мнению авторов, такое низкое значение частоты кол. связи C = O в I свидетельствует о необычно малой ее прочности. Высказано предположение о том, что энергия перехода I в бирадикальное состояние мала, что обусловлено стерич. эффектами. В. Алексанян

6947. Инфракрасный спектр и конфигурация молекулы дезоксирибонуклеата Na. Сезерленд, Цубои (The infra-red spectrum and molecular configuration of sodium deoxyribonucleate. Sutherland G. B. B. M., Tsuboi M.), Proc. Roy. Soc., 1957, A239, № 2119, 446—463 (англ.)

Изучая влияние влажности на ИК-спектр ориентированных пленок дезоксирибонуклеата Na в простом и поляризованном свете, авторы нашли, что с увеличением влажности молекула Na дезоксирибонуклеата принимает все более упорядоченное строение, причем основания располагаются примерно перпендикулярно направлению ориентации, т. е. оси спирали в модели Крика — Ватсона. Плоскость группы PO_2^- наклонена по отношению к оси спирали, так что линия O — O имеет с осью угол от 50° до 60°, а биссектриса угла OPO перпендикулярна оси. Эти результаты подтверждают данные Вилкинса (РЖХим, 1957, 15560), и согласуются с работами Крика — Ватсона. Л. Д.

6948. Характеристические частоты ИК-спектра карбоксильной группы в высокомолекулярных электролитах. Собуэ, Табато (高分子電解質の解離特性と解離基の吸收スペクトルとの關係. 祖父江寛, 田畑米穗), 工業化學雜誌, Korē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 8, 1005 (японск.)

6949. Колебательные спектры фторированных ароматических соединений. X. *n*-Фторхлор-, *n*-фторбром- и *n*-фторйодбензолы. Нарасимхам, Эль-Саббан, Нилсен. **XI. *o*-Фторхлорбензол.** Нарасимхам, Нилсен. **XII. *м*-Фторхлорбензол.** Гаррис, Нарасимхам, Нилсен (Vibrational spectra of fluorinated aromatics. X. *p*-Fluorochloro-, *p*-fluorobromo-, and *p*-fluoroiodobenzene. Narasimham N. A., El-Sabban M. Z., Nielsen J. Rud. XI. *o*-Fluorochlorobenzene. Narasimham N. A., Nielsen J. Rud. XII. *m*-Fluorochlorobenzene. Harris F. W., Narasimham N. A., Nielsen J. Rud.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 2, 420—432, 433—438, № 6, 1232—1235 (англ.)

X. Получены ИК-спектры в области 2—38 μ и спектры комб. расс. с поляризационными измерениями *n*-фторхлор-(I), *n*-фторбром-(II) и *n*-фторйодбензола (III). Принимая симметрию I—III C_{2v}, авторы обсудили найденные частоты и сопоставили их с частотами бензола-d_1 и фторбензола. К основным частотам отнесены (1-я цифра относится к I, 2-я — к II, 3-я — к III, Y = Cl, Br или J, частоты в $см^{-1}$): 376, 290, 244 A_1, δ (C — C — C), 680, 596, 575 A_1, ν (C — Y), 815, 810, 806 A_1, ν (C — C), 1015, 1013, 1011 A_1, ν(C — C— C), 1090, 1066, 1050 A_1, δ(CH), 1154, 1155, 1159 A_1, δ(CH), 1232, 1228, 1228 A_1, ν(C — F), 1489, 1485, 1484 A_1, ν (C — C), 1596, 1586, 1586 A_1, ν(C — C), 3078, 3077, 3069 A_1, ν (C — H), 3184, 3170,? A_1, ν(CH), 336, 323, 309 B_1, δ(C — Y), 420, 416, 411 B_1, δ(CF), 630, 627, 626 B_1, δ(C — C — C), 1126, 1090, 1087 B_1, δ(CH), 1266, 1274, 1260 B_1, δ(CH), 1289, 1289, 1290 B_1, ν(C — C), 1403, 1400, 1393 B_1, ν(C — C), 1596, 1597, 1591 B_1, ν(C — C), 3104, 3115, 3069 B_1, ν(CH), 3152, 3188,? B_1, ν(C — H), 267, 224, 196 B_2, δ(C — Y), 499, 497, 497 B_2, δ(C — C — C), 691, 689, 688 B_2, δ(CCC), 753, 753, 752 B_2, δ(CF), 827, 824, 821 B_2, δ(CH), 936, 931, 931 B_2, δ(CH), 368, 340, 340 A_2, δ(C — C — C), 839, 831, 823 A_2, δ(CH), 868, 868, 864 A_2, δ(CH).

XI. Получены ИК-спектры газообразного и жидкого *o*-фторхлорбензола в области 2—38 μ и спектр комб. расс. Найдено свыше 100 частот, которые интерпретированы как основные и обертоны. К основным частотам отнесены: (симметрия молекулы C_s): A' (спектры комб. расс., $см^{-1}$) — 231, 374,9, 496,3, 554, 679,8, 825,5, 1028,8, 1071, 1127, 1157, 1237, 1264,4, 1287, 1450, 1482, 1588, 1597, 3025, 3071, 3083, 3171; A'' — 167, 269, 443, 535, 698, 755, 804, 850, 929.

XII. Получены ИК-спектры газообразного и жидкого *м*-фторхлорбензола в области 2—38 μ, которые сопоставлены со спектром комб. расс. Найдено свыше 75 частот, отнесенных к основным и обертонам. К основным частотам отнесены (симметрия молекулы C_s): A' 245, 410, 518,5; 682, 883, 1003, 1062,5, 1084, 1132, 1157, 1221, 1264, 1297, 1432, 1480, 1600, 3030, 3082, 3189; A'' 191, 245, 385, 444, 483, 673, 778, 862, 992 $см^{-1}$. Часть IX см. РЖХим, 1954, 32028. Ю. Егоров

6950. Спектроскопические исследования карбонильных и тиокарбонильных соединений. Мекке, Мекке, Лютрингхаус (Spectroskopische Untersuchungen an Carbonyl-und Thiocarbonylverbindungen. Mecke Rolf, Mecke Reinhard, Lüttringhaus Arthur), Chem. Ber. 1957, 90, № 6, 975—986 (нем.)

Получены спектры комб. расс. и ИК-спектры в области 400—2000 $см^{-1}$ 12 соединений типа CH_2— R — C(x) — R′—CH_2, где R и R′: NH, NH; NH,O; NH, CH_2; O, O; O, CH_2; CH_2, CH_2; S, S; X = O и NH, NH; NH, O; NH, CH_2; NH, S; S, S; X = S. Составлена диаграмма изменчивости частот, отнесенных к одним и тем же вал. и деф. колебаниям. Частоты вал. кол. C = O, C = S, C — S повышены по сравнению с их значениями в соединениях с открытой цепью, что объясняется изменением валентных углов и поляризующим действием соседних групп. Все наблюденные частоты подразделены на симметричные и антисимметричные плоские и неплоские колебания групп CH_2 и на плоские и неплоские колебания кольца. Предложено отнесение частот к представлениям A_1, B_1, A_2, B_2 группы симметрии C_{2v}. Выделены колебания групп NH. М. Ковнер

6951. Об изомерии и таутомерии алкильных производных сернистой кислоты. Зиман, Кригеман (Zur Isomerie und Tautomerie der Alkylderivate der Schwefligen Säure. Simon Arthur, Kriegsmann Heinrich), Chem. Ber., 1956, 89, № 10, 2447—2450 (нем.)

С целью изучения вопроса о перегруппировке диметилового эфира и K-соли метилсернистой к-ты в сульфонатную форму (РЖХим, 1957, 57396) получены ИК-спектры и спектры комб. расс. жидких $(CH_3O)_2SO$ (I), $CH_3SO_2CH_3$ (II) и твердых CH_3OSO_2K (III), CH_3SO_3K (IV). Для идентификации I и II могут служить частоты в спектре комб. расс. II 328, 345, 817 и 1358 $см^{-1}$, в ИК-спектре 1176 и 1350 $см^{-1}$, отсутствующие в спектрах I. Отличительной особенностью спектров III и IV является наличие в спектре комб. расс. IV интенсивной линии 790 $см^{-1}$. Чувствительность обнаружения II в I и IV в III составляет 2—3%. Съемка спектров производилась периодически в те-

чение 6—12 месяцев, но никаких следов перегруппировки замечено не было. Кратко обсуждаются различные точки зрения на строение солей алкилсульфита, отдается предпочтение структуре с группой S— O — M. Е. Попов

6952. Спектры комбинационного рассеяния и инфракрасные спектры некоторых соединений (*изо*-$H_7C_3O)_2$·PXO. Марсен, Смит, Матзе (The Raman and infra-red spectra of some compounds $(iH_7C_3O)_2PXO$. Maarsen J. W., Smit M. C., Miss, Matze J., Miss), Recueil trav. chim. 1957, 76, № 8, 713—723 (англ).

Получены спектры комб. расс. и ИК-спектры R_2PHO, $R_2P(CH_3)O$, $R_2P(OH)O$, R_3PO, R_2PFO, R_2PClO, $R_2P(NH_2)O$, $R_2P(NHCH_3)O$ и $R_2P[N(CH_3)_2]O$, где R — *изо*-H_7C_3O. Следующие частоты (*см*$^{-1}$) отнесены к колебаниям изопропильной группы 2987, 2944, 2922, 2875 (вал. кол. CH_3 и CH); 1472, 1450, 1390 и 1380 (деф. кол. CH_3), 1350—1360 (деф. кол. CH), 1181 (деф. кол. CH_3), 1146 (вал. кол. CCC), 937 и 890 (деф. кол. CH_3), а частота 1110 *см*$^{-1}$— к вал. кол. C — O. В R_2PHO наблюдалась частота вал. кол. P — H 2440 *см*$^{-1}$. Группа H_3C — P характеризуется наличием частоты 1310—1320 *см*$^{-1}$ и 1420—1430 *см*$^{-1}$ (деф. кол. CH_3). Частота O — H в $R_2P(OH)O$ понижена до 2655 *см*$^{-1}$ из-за образования прочной водородной связи, а частота деф. кол. OH повышена до 1712 *см*$^{-1}$. К вал. кол. P — F в R_2PFO отнесена частота 864 *см*$^{-1}$, а к P — Cl в R_2PClO — частота 513 *см*$^{-1}$. Обсуждается возможное положение P — N, C — N, P — C, точное отнесение которых невозможно из-за перекрывания. Частота вал. кол. P = O лежит в области 1250—1300 *см*$^{-1}$ и в $R_2P(OH)O$ не изменяется с разбавлением, тогда как в аминопроизводном наблюдается рост этой частоты при растворении; это показывает, что в OH-соединении водородная связь — внутримолекулярная, а в NH_2-соединении — межмолекулярная. К сим. вал. кол. P — O отнесена частота в области 720—750 *см*$^{-1}$, а к соответствующему асимметричному колебанию — в области 970—1030 *см*$^{-1}$. М. Дяткина

6953. Спектр комбинационного рассеяния кристаллизационной воды моногидрата сульфата лития $SO_4Li_2 \cdot H_2O$ при низкой температуре. Вейлль-Маршан (Spectre de Raman de l'eau de cristallisation du sulfate de lithium monohydraté $SO_4Li_2 \cdot H_2O$, à basse température. Weill-Marchand Annette), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 1, 93—95 (франц.)

Спектр комб. расс. $SO_4Li_2 \cdot H_2O$, полученный при —120°, сравнивается со спектром при+20° (РЖХим, 1954, 49434). Спектр содержит частоты 1605 (*A* +*B*), 3415 (*A*), 3463 (*B*), 3502 (*A*) *см*$^{-1}$. Для их объяснения принимается, что атом H притягивается к атому O'_3 группы SO_4, наиболее близкому к атому O'_5 молекулы воды (O'_5—O'_3=2,87 A). Другая связь OH направлена к атому O'_1 (O'_5— O'_1= 3,48 A) и ∠HOH 96°. Угол внешней биссектрисы молекулы воды с осью в решетки равен ~54°. При переходе от обычной т-ры к низкой происходит свободный поворот вокруг связи O'_5— H — O'_3. Обе связи OH считаются независимыми осцилляторами. Описанная модель используется для вычисления интенсивностей. Сравнение вычисленных и наблюденных интенсивностей показывает, что линии 3415 (*A*) и 3463 (*B*) относятся к одному колебанию двух молекул воды. М. Ковнер

6954. Спектр комбинационного рассеяния гексацианокобальтиата калия в водном растворе и кристаллическом состоянии. Кьорболи, Тедески (Spettro Raman del cobalticianuro di potassio in soluzione acquosa e allo stato cristallino. Chiorboli Paolo, Tedeschi Enos), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1957, 22, № 1, 44—47 (итал.)

Получен спектр комб. расс. $K_3[Co(CN)_6]$. В спектре водн. р-ра найдено 3 линии: 413 *см*$^{-1}$ (слабая, поляризованная), 2135 *см*$^{-1}$ (интенсивная, деполяризованная) и 2153 *см*$^{-1}$ (интенсивная, поляризованная); в спектре кристалла — две: 2136 *см*$^{-1}$ (интенсивная, деполяризованная), 2152 *см*$^{-1}$ (интенсивная, деполяризованная). Линия 2153 *см*$^{-1}$ отнесена к полносимметричным вал. кол. связей $C \equiv N$ (A_{1g}) иона $[Co(CN)_6]^{3-}$, линия 2135 *см*$^{-1}$ — к дважды вырожденному вал. кол. $C \equiv N$ (E_g). Линия 413 *см*$^{-1}$ отнесена к полносимметричному колебанию связей Co — C (A_{1g}). Е. Никитин

6955. Поглощение микроволн в хлористом этиле. Кришнаджи, Сривастава (Microwave absorption in ethyl chloride. Krishnaji, Srivastava G. P.), Phys. Rev., 1957, 106, № 6, 1186—1190 (англ.)

Изучена зависимость поглощения микроволн в хлористом этиле от давления на частотах 793 *гц* и 8780 *Мгц*. Получена линейная зависимость коэф. поглощения от квадрата давления в интервале от весьма малого до атмосферного. Вычислены теоретически коэф. поглощения для давл. 1 и 1/4 *атм*. Эксперим. данные удовлетворительно согласуются с теоретическими. Н. П.

6956. Времена электронной спиновой релаксации в этилсульфате гадолиния. Фехер, Сковил (Electron spin relaxation times in gadolinium ethyl sulfate. Feher G., Scovil H. E. D.), Phys. Rev., 1957, 105, № 2, 760—762 (англ.)

В связи с предложением Бломбергена (РЖФиз, 1957, 28756) использовать парамагнитный резонанс для нового способа генерирования и усиления микроволнового излучения произведено исследование времен электронной спиновой релаксации в этилсульфате Gd, разбавленном La и содержащем Ce в качестве дополнительной примеси. Образец представлял собой кристалл размером 1×1×0,5 *мм* с относительным содержанием Gd : La = 1 : 200 и Ce : La = 1 : 500. Времена релаксации T_1 изучались методом насыщения в зависимости от угла θ между осью кристаллич. поля и полем H_0; от величины θ зависит расстояние между линиями тонкой структуры. Измерялась мощность, при которой параметр насыщения $S = \varkappa''(H_1)/\varkappa''(H_1 = 0)$, где H_1— амплитуда ВЧ-поля, уменьшается до определенной величины (0,316); эта мощность является мерой скорости, с которой энергия переносится к решетке посредством всех релаксационных процессов. Когда частота одного из переходов Gd^{3+}(—3/2 → →1/2) равна частоте перехода Ce^{3+}, время релаксации, соответствующее этому переходу, уменьшается в ~7 раз. Отсюда следует, что релаксационный процесс происходит в 2 этапа. На первом имеет место спин-спиновый переход $Gd^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$; этот процесс осуществляется с характеристич. временем ~10^{-8} сек. На втором этапе Ce^{3+} релаксирует со своим временем спин-решеточной релаксации, которое при 1,2° K, как было найдено, на 3 порядка длиннее, чем T_2. Отмечены также другие условия, при которых времена релаксации укорачиваются. При отсутствии сильного взаимодействия между различными уровнями (θ = 0) времена релаксации приблизительно пропорциональны обратным значениям вероятностей переходов. В. Аввакумов

6957. Парамагнитное резонансное поглощение семихинона от флавинмононуклеотида (ФМН). Эренберг (The paramagnetic resonance absorption of a semiquinone of FMN. Ehrenberg Anders), Acta chem. scand., 1957, 11, № 1, 205—206 (англ.)

Образование промежуточных продуктов типа семихинонов при окислительно-восстановительных р-циях с флавинмононуклеотидом (ФМН) в 50%-ном водн.

р-ре этанола (восстановитель— металлич. Zn) было обнаружено опытами по парамагнитному резонансу (РЖХим, 1958, 6919). В чистом водн. р-ре сигнал не был обнаружен из-за больших диэлектрич. потерь. Автору удалось путем замораживания разб. водн. р-ра ФМН уменьшить диэлектрич. потери, и сигнал магнитного резонанса был обнаружен и здесь. Наблюдаемая линия была интенсивной, без тонкой структуры, с *g*-фактором, близким к *g*-фактору дифенилпикрилгидразила. К. Валиев

6958. **Ковалентность и магнитное поглощение химических соединений.** Мория (化合物磁性體における covalency と磁氣吸收. 守谷亨), 日本物理學會誌, Нихон буцури гаккайси, Proc. Phys. Soc., Japan, 1957, 12, № 4, 156—158 (японск.)

Обзор. Библ. 17 назв. А. М.

6959. **Дипольные моменты хлорной ртути и бромной ртути в бензоле.** Турки, Ризк (The dipole moments of mercuric chloride and mercuric bromide in benzene. Tourky A. R., Rizk H. A.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 7, 630—633 (англ.)

Методом резонанса при $25 \pm 0{,}002°$ определены дипольные моменты μ (в D) хлорной и бромной ртути (равные соответственно 1,23, и 0,95). Полярность этих соединений может быть объяснена нелинейной структурой молекулы: атомы хлора находятся под углом. Более низкий μ у бромной ртути объясняется тем, что увеличение противоположно направленного индуцированного момента превышает возрастание собственного момента, вызываемое увеличением расстояния между ядрами. Частично уменьшение полярности является следствием большего отталкивания между атомами брома. М. Луферова

6960. **Изучение дипольных моментов аценафтена и его производных.** Исигуро, Тиба, Гото (Studies on the dipole moments of acenaphthene and its derivatives. Ishiguro Testuro, Chiba Takehiko, Gotoh Nobuyki), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 1, 25—27 (англ.)

Ранее описанными методами (Le Fèvre R. I. W., Russel P., Trans. Faraday Soc., 1947, 43, 374) были измерены диэлектрич. проницаемости и вычислены дипольные моменты (μ) аценафтена (I), 5-хлороаценафтена (II) и 5,6-дихлораценафтена (III) в газовой фазе и в бензоле при 25°. Для I в газовой фазе $\mu = 0{,}93\ D$, для I—III в р-ре $\mu = 0{,}85$, 2,50 и 3,85 D соответственно. μ I, III сравниваются с нафталином, 1-хлоронафталином и 1,8-дихлоронафталином (0; 1,51 и 2,82 D соответственно). При этом установлено, что μ II и III примерно равны сумме μ I и m, возникающих от одной или двух C — Cl-связей соответственно. С. Б.

6961. **Дипольные моменты некоторых производных дифенилового эфира.** Санези (Momenti elettrici dipolari di alcuni derivati del difeniletere. Sanesi Manlio), Gazz. chim. ital., 1956, 86, № 12, 1246—1256 (итал.)

Определены дипольные моменты (μ) в бензольном р-ре при $20 \pm 0{,}1°$ 2- (I), 3- (II) и 4-CH_3-(III), 2- (IV), 3- (V) и 4- Cl- (VI), 2-NO_2-(VII) и 2-NH_2- производных (VIII) дифенилового эфира; перечисляются в-во μ в D для I 0,94; II 1,21; III, 1,26; IV 2,16; V 1,68; VI 1,55; VII 4,45, VIII 1,28. Найдено, что качественно I—VIII ведут себя аналогично ряду соответствующих производных дифенилсульфида (IX); изменение μ I—III в CH_3-производных IX рассматривается как результат чисто геометрич. изменений структуры, IV—VI и Cl-производных IX — как результат специфич. взаимодействия Cl с ближайшим бензольным ядром и с атомом O или S. I синтезирован ранее описанным методом (Ullman, Sponagel, Ann. Chem., 1906, 350, 85) из C_6H_5Br (X) и *o*-$CH_3C_6H_4ONa$ в присутствии металлич. Cu, т. кип. 140°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,57123. Аналогично получены: II — из X и *м*-$CH_3C_6H_4ONa$, т. кип. 148°/19 *мм*, $n^{25}D$ 1,57117; III—из X и *n*-$CH_3C_6H_4ONa$, 146—147 /18*мм*, $n^{22{,}5}D$ 1,57001; V— из *м*-ClC_6H_4J и C_6H_5ONa (XI), т. кип. 155—156°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,5863; VI — из X и *n*-ClC_6H_4ONa, т. кип. 160°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,58639; VII — из *o*-$ClC_6H_4NO_2$ и XI, т. кип. 195—200°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,59525. VIII получен каталитич. гидрированием VII над 5%-ным Pd/C, выход 90%, т. кип. 170°/22 *мм*, т. пл. 45,5—46° (из CH_3OH). IV синтезирован р-цией Зандмайера из 18,5 *г* VIII, выход 20 *г*, т. кип. 163°/25 *мм*, т. пл. 46,7—47,5° (из сп.). А. Сергеев

6962. **Дипольные моменты и внутреннее вращение некоторых галогензамещенных углеводородов в парообразном состоянии.** Миягава, Тиба, Икэда, Морино (Dipole moments and internal rotation of some halogenated hydrocarbons in the vapor state. Miyagawa Ichiro, Chiba Takehiko, Ikeda Shoichi, Morino Yonezo), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 3, 218—222 (англ.)

Измерены при различных т-рах дипольные моменты (μ в D, первые цифры) галогензамещ. углеводородов в газообразном состоянии и разности энергий (ΔE) поворотных изомеров: 1,2-дихлор-2-метилпропан (I) 339—469° K; $1{,}52_9$— $1{,}63_1$; 0,9 *ккал*; 1,1,2,2-тетрахлорпропан (II) 371,6—467° K; $1{,}52_8$— $1{,}54_4$; 0,3—0,4 *ккал*; 1,2,2-трихлорпропан (III) 353,5—467,5° K; $1{,}59_9$— $1{,}61_0$; ~2,0 *ккал*; 1,1,2-трихлор-2-метилпропан 382,5—467,4° K; $1{,}82_9$— $1{,}82_5$; ~1,5 *ккал*; 1,2-дибромпропан (IV) 353,6—467,2° K; $1{,}13_2$— $1{,}36_5$; 1,25 *ккал*; 1,2-дибром-2-метилпропан 353,6° K $1{,}16_5$. При существовании двух жестких поворотных изомеров *транс* и *гош* средний μ при т-ре T рассчитан по ф-ле: $\mu^2 = \mu^2_g \cdot s \exp(-\Delta E/RT)/(1 + s\exp(-\Delta E/RT)$, где μ_g — момент *гош*-изомера, а s — коэф. вращения при переходе от изомера *гош* к *транс*. Наблюденные величины μ_g равны: для I 2,5; для II 2,0; для III 2,8; для IV 2,48. Величина ΔE зависит от положения атомов хлора. Рассчитанные ΔE для многих дихлор- и дибромсоединений совпадают с наблюденными при допущении, что внутримолекулярный потенциал равен сумме потенциалов между несвязанными атомами или группами. Для трихлор- и тетрахлор-соединений наблюдается расхождение. 2 атома хлора у одного атома углерода образуют угол бóльший, чем тетраэдрич., и несмежные атомы Cl....Cl переходят в *транс*-положение; при сохранении тетраэдрич. угла содержание *транс*-изомера меньше. При замещении водорода группы CH_2Cl метильной группой разность энергии должна быть такая же, как между дихлор и тетрахлорэтаном, что подтверждено опытом. Возможно метильная группа в *н*-пропилхлориде незначительно вращается вокруг оси симметрии, уменьшает отталкивание галоида и метильной группы, уменьшая и ΔE. В изобутилхлориде 2 метильные группы вращаются вокруг своих осей, уменьшая также ΔE. В дихлоризобутане вращение метильной группы затруднено атомом хлора, присоединенным к атому углерода, возникающая ΔE делает *транс*-состояние нестабильным. Тот же эффект наблюдается при метил-метил-взаимодействии, когда атом галоида присоединен к атому углерода с метильной группой. Степень жесткости метильной группы в дихлорпропане, дихлоризобутане и 2,3-дихлор-2,3-диметилбутане несколько различна, что связано с небольшим расхождением между наблюденными и рассчитанными ΔE. М. Луферова

6963. **Электрические моменты изомерных ксиленолов и некоторых других производных фенола.** Суэтака, Санези (Momenti elettrici degli xilenoli isomeri e di taluni altri derivati del fenolo. Sue-

2*

taka Wataru, Sanesi Manlio), Ann. chimica, 1956, 46, № 12, 1133—1145 (итал.)

Определены дипольные моменты (μ) 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- и 3,5-ксиленолов, 2,4,6- и 2,3,5-триметилфенолов и 3-метил-5-этилфенола в бензольном р-ре при $20 \pm 0,1°$; измерения проведены при конц-иях $\sim$0,02—0,1 *M*, причем диэлектрич. проницаемость оказалась линейно зависящей от конц-ии во всем исследованном интервале. Приведены μ(1,25—1,53 $\pm$0,01 *D*). В отдельных случаях отмечено значительное (до 0,24 *D*) расхождение с имеющимися в литературе данными. Найдено, что для фенолов, имеющих группу CH_3 в орто-положении к группе OH, в бензольном р-ре *транс*-конфигурация более стабильна, чем *цис*-. Обсуждается возможность мезомерного взаимодействия между группами CH_3 и OH. А. Сергеев

6964. **Сравнение геометрической и электронной структур некоторых стиролов. Долтер, Уинч, Киссейн, Джанк, Хауи, Мак-Фадден** (A comparison of the geometrical and electronic structures of some styrenes. Dolter Robert J., Winch Bradley, Kissane James, Junk Gregor, Howie Milham, McFadden Philip), Proc. Iowa Acad. Sci., 1956, 63, 391—397 (англ.)

С целью выяснения структуры замещ. стиролов измерены методом биений при 25° в бензольном р-ре дипольные моменты (μ в *D*, 1-я цифра) и мол. рефракция (MP) для *D*-линии (2-я цифра) следующих соединений: нитрила коричной к-ты *цис*-изомер (I) 3,54; 41,5, *транс*-изомер (II) 4,12; 43,5; нитрила *n*-нитрокоричной к-ты *цис*-изомер (III) 4,90; 48,1, *транс*-изомер (IV) 0,90; 53,2; *n*-нитро β-бромстирола *транс*-изомер (V) 2,98; 55,6; *n*-бром β-нитростирола *транс*—изомер (VI) 3,08; 57,3; *n*-диметиламино -β-нитростирола (VII) 7,58; 79,0; *n*-диметиламино -β-метил-β-нитростирола (VIII) 6,98; 80,4; *транс-транс*-3,5-гексадиен-2-он-6-фенила (IX) 3,54; 64,6; *транс-транс*-2,4-пентадиеналь-5-фенила (X) 3,80. Больший μ и большая экзальтация рефракции (ЭР) у II по сравнению с I объясняется стерич. препятствием между C_6H_5 и CN в I и вытянутостью цепи II. μ IV значительно меньше μ III, так как сильно полярные группы NO_2 и CN в IV направлены в противоположные стороны; ЭР в IV указывает на существование мезомерного и индуктивного эффектов. Незначительное возрастание μ у VI по сравнению с V служит доказательством электронного сдвига от кольца к винильной группе, а большие опытные значения μ и MP по сравнению с рассчитанными указывают на сопряжение с образованием многоцентровых П-орбит. На VII и VIII сказывается влияние стерич. эффекта β-метильной группы и мезомерное и индуктивное взаимодействия между группами диметиламино- и нитро-группами. В VIII NO_2-группа и C_6H_5-группа находятся в *транс*-положении. IX имеет *s-транс-s-цис*-конфигурацию, а X *s-транс s-транс*-конфигурацию (расположение карбонильной группы под углом к углероду с двойной связью обозначено через *s-цис*-, а вытянутое через *s-транс*-). М. Луферова

6965. **Диэлектрическое релаксационное изучение подвижности группы NH_2 в бензоле и влияние на нее дальнейших заместителей. Фишер, Эргун** (Dielektrische Relaxationsuntersuchung über die Beweglichkeit der NH_2-Gruppe und ihrer Beeinflussung durch weitere Substituenten am Benzol. Fischer Erich, Ergun Mübecel), Z. Naturforsch., 1957, 12a, № 3, 241—247 (нем.)

Изучалось влияние различных групп (NH_2, CH_3, Cl, Br) на подвижность группы NH_2 в анилине при замещениях в бензольном кольце и при замещении в самой группе NH_2 водорода на CH_3. По изменению эффективного диэлектрич. времени релаксации было установлено, что 2-я группа NH_2 уменьшает подвижность 1-й только при замещении в мета-положение; одна или две группы CH_3 не влияют на подвижность NH_2; Cl или Br значительно уменьшают подвижность NH_2 в орто-положении и в еще большей степени — два Cl или Br в орто-положениях. Замещение водорода самой группы NH_2 на CH_3 также значительно уменьшает подвижность последней, кроме того, увеличивает мезомерный эффект по сравнению с анилином и обусловливает более плоскую структуру всей молекулы. Л. Дмитренко

6966. **Интерпретация аномалий в атомной поляризации на основе электрического момента. Мередит, Уэстленд, Райт** (Interpretation of abnormalities in atom polarization in terms of electric moment. Meredith C. C., Westland L., Wright George F.), J. Amer. Soc., 1957, 79, № 10, 2385—2390 (англ.)

Исследована диэлектрич. проницаемость ε бензохинона (I), антрахинона (II), 1,4-нафтохинона (III), 4,4'-динитродифенила (IV) и ацетилацетоната $Fe(3+)$ (V) в твердом состоянии (в виде прессованных шариков) и в р-рах в бензоле и диоксане. Для этих в-в ранее были найдены «аномальные» поляризации, превосходящие электронные, которые считались атомными, так как общепринятая структура молекул этих в-в позволяла предположить наличие ориентационной поляризации. Исследование ε твердых I—V показало, что их атомная поляризация не отличается аномальной величиной. В р-рах ε зависит от т-ры, так что неэлектронная поляризация имеет ориентационное происхождение. Определены дипольные моменты исследованных в-в (в *D*): I 0,50—0,75, II 0,71, III 1,21, IV 0,7—1,0, V 1,05—1,48. Следовательно, эти в-ва не обладают плоской линейной структурой, которая им ошибочно приписывалась ранее. В V только часть аномальной поляризации (21 из 57 $см^3$) является атомной, а остальная часть имеет ориентационное происхождение. О. П.

6967. **Поляризуемость связи С — С и применение ее для конформационного анализа пяти- и шестичленных кольцевых систем. Ле-Февр, Ле-Февр** (The polarizability of the C — C link and its application to conformational analysis of 5- and 6-ring systems. LeFevre R. J. W., Le Fevre C. G.), Chemistry and Industry, 1956, № 2, 54—56 (англ.)

Определены значения продольной (b_L^{C-C}) и поперечной (b_T^{C-C}) поляризуемостей связи $C - C_{алиф}$ соответственно: $0{,}098_6$ и $0{,}027_4$ (в 10^{-23} $см^3$); $b_L^{C-C} / b_T^{C-C} = 3{,}6$. Эти данные используются для конформационного анализа 5- и 6-членных кольцевых систем. Так, величина $_\infty|_m K|$ для циклопентана равна $0{,}75 \cdot 10^{-12}$. Если предположить, что кольцо циклопентана плоское, то значение отношения b_L^{C-C} / b_T^{C-C} вместо 3,6 оказывается равным 2,52. Значение 3,6 для b_L^{C-C} / b_T^{C-C} можно получить, если приписать циклопентану строение I



($\angle A = \angle C = \angle D = 108°$; BB'=CC'=DD'=EE'=0,32, где B', C', D' и E' — проекции B, C, D, E на плоскость *AXYZ*, проходящую через точки *x*, *y*, *z*, делящие связи DE, CD и BC пополам). Аналогичная структура найдена и для тетрагидрофурана. Пользуясь эксперим. данными по константам Керра, авторы высказали ряд предположений относительно структур циклопентилгалогенидов, циклогексилгалогенидов и 1,4-циклогексадиона. В. Александров

6968. **Простая модель для оптической активности. Чандрасекхар** (Simple model for optical activity. Chandrasekhar S.), Amer. J. Phys., 1956, 24, № 7, 503—506 (англ.)

Описывается простая теоретич. модель для объяснения оптич. активности. Модель состоит из двух анизотропных атомов; каждый имеет поляризуемость α. Показано, что когда имеется собрание таких моделей, показатели преломления для правого и левого вращения света различны, что значит, что среднее обладает силой оптич. вращения. Принимая α сложным в области оптически активной полосы поглощения, объяснены также основные особенности эффекта Коттона или дихроизма вращения. Резюме автора

6969. **Оптическое вращение изомеров трегалозы. Станек** (Optical rotation of the isomeric trehaloses. Stanek Jaroslav), Nature, 1957, 179, № 4550, 97—98 (англ.)

Вычислена мол. $[M]_D$ и уд. $[\alpha]_D$ вращательная способность трех изомеров трегалозы ($\alpha-\alpha$; $\alpha-\beta$ и $\beta-\beta$) в предположении, что обе части молекулы эквивалентны. Вращательная способность вычислялась как сумма вращательных способностей составляющих метилглюкозидов. Использованы следующие значения $[\alpha]_D$: метил-α-D- $+158,9°$; метил-β-D- $-34,2°$; тетра-O-ацетилметил-α-D- $+130,5°$; тетра-O-ацетилметил-α-D-глюкопиранозиды $-18,2°$. Полученные результаты $[\alpha_D^t]$ (в скобках приведены эксперим. данные): $\alpha-\alpha$-трегалоза $+180,5°$ ($+197,1°$); $\alpha-\beta$-трегалоза $+70,8°$ ($+67,1°$, $+70°$, $+95°$); $\beta-\beta$-трегалоза $-38,5°$ ($-41,5°$). Вычислены также $[\alpha]_D$ для соответствующих октаацетатов $\alpha-\alpha$: $+139,3°$ ($+162,5°$); $\alpha-\beta$: $+59,9°$ ($+68,1$; $+67$; $+64$; $+82$; $+80$); $\beta-\beta$: $-19,4°$ ($-18,6°$; $-17,2°$; $-19°$). Сходный расчет $[\alpha]_D$ галактопиранозил-β-D-галактозы привел к значению $+111°$, что расходится с эксперим. значением ($+67,6°$ и $+56°$). Вычисленная величина $[\alpha]_D$ соответствующего октаацетата $+63,4°$, тогда как опыт дает $+51,7°$ и $+58°$. Э. Бютнер

6970. **К вопросу о термохромии. Сообщение V. Оптическое активирование дегидродиантронкарбоновой-3 кислоты. Причина термохромии. Тейлаккер, Кортюм, Эллихаузен** (Zur Frage der Thermochromie. V. Mitt. Optische Aktivierung der Dehydrodianthron-carbonsäure-(3). Die Ursache der Thermochromie. Theilacker Walter, Kortüm Gustav, Elliehausen Heinrich), Chem. Ber., 1956, 89, № 10, 2306-2318 (нем.)

Рассмотрение моделей дегидродиантрона (I) показало возможность существования 2 форм: *A*, в которой каждая 3-ядерная половина молекулы согнута под некоторым углом относительно оси $C_{(9)}$—$C_{(10)}$, и *B*, в которой обе половины, оставаясь плоскими, повернуты около центральной C : C-связи. Для дегидродиантронкарбоновой-3 (II) и для дегидродиантрондикарбоновой-3,3′ (IIIa, *цис*) к-т обе эти формы должны быть асимметричными, тогда как для дикарбоновой-3,6 (IIIб, *транс*) к-ты асимметрична лишь *A*, так как *B* имеет центр симметрии. Мутаротация, наблюдаемая в р-ре хининовой соли II при действии к-т, обусловленная, по-видимому, частичной рацемизацией, доказывает существование оптически активных форм II, хотя попытки расщепления II при помощи хинина не дали положительного результата вследствие исключительной легкости рацемизации; напротив, у III мутаротация не наблюдается, следовательно, она является *транс*-формой IIIб. Указанные факты легко объяснимы, если принять, что I—III существуют в виде *A*. Ранее было показано (РЖХим, 1955, 13390), что метиловый эфир II в термохромном состоянии диамагнитен, следовательно, не является бирадикалом; изучение спектра поглощения термохромной формы I, а также его магнитной восприимчивости показало, что ей соответствует строение *B*. Переход $A \rightleftarrows B$ происходит легко (энергия активации оценена <15 *ккал/моль*), чем объясняется легкость рацемизации II. Таким образом, термохромия в-в типа I—III обусловлена констелляционной изомерией форм *A* и *B*. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 33548. А. Сергеев

6971. **Аномально низкие магнитные моменты некоторых внутрикомплексных соединений меди. Кисита, Муто, Кубо** (Subnormal magnetic moments of some copper chelates. Kishita Michihiko, Muto Yoneichiro, Kubo Masaji), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 13, 372 (англ.)

При 14° измерена уд. магнитная восприимчивость ($\varkappa \cdot 10^6$) с учетом диамагнетизма клешневидной группы следующих комплексных соединений 2-валентной меди с координационным числом, равным трем: салицилаль-*o*-оксибензиламин 0,705, салицилаль-*o*-оксианил 2,41, ацетилацетонмоно-(*o*-оксианил) 2,81 и бензоилацетонмоно-(*o*-оксианил) 1,25. Магнитные моменты (в μB), рассчитанные на один атом меди, соответственно равны 0,87; 1,34; 1,37 и 1,11. 2-валентные атомы меди имеют один непарный электрон независимо от типа связи и от расположения лигандов, присоединенных к этой связи. Наблюденные моменты меньше теоретических, что объясняется образованием 2-ядерных комплексов. Возможно образование димера с электронной парой между атомами меди в молекуле. Магнитные моменты солей пиридиния этих соединений (1,81—1,84) являются нормальными для тетракоординационного комплекса меди. М. Луферова

6972. **Диамагнитная восприимчивость и высокочастотный член в комплексах $Co(3+)$ и $Rh(3+)$. Бальхаузен, Асмуссен** (The diamagnetic susceptibility and the high-frequency term in Co(III)-Rh(III)-complexes. Ballhausen C. J., Asmussen R. W.), Acta chem. scand., 1957, 11, № 3, 479—483 (англ.)

Вычислен высокочастотный член в ур-нии Ван-Флека для магнитной восприимчивости для диамагнитных комплексов $Co(3+)$ и $Rh(3+)$ с волновыми функциями теории кристаллич. поля и использованием разностей энергий уровней из спектров. При симметрии O_h оператор преобразуется, как T_{1g}, так что основное состояние (A_{1g}) может комбинировать только с возбужденными состояниями T_{1g}, каковым является первое возбужденное состояние системы, а при симметрии D_{4h}— с состояниями A_{2g} ($\|$) и E_g ($\perp$). Для тетрагональных комплексов предсказывается значительная анизотропия магнитной восприимчивости. Вычитанием вычисленных значений из опытной восприимчивости найден диамагнитный член в ур-нии Ван-Флека. Последний максимален у оксалато- и минимален у цианокомплексов и вообще сильно зависит от аддендов, тогда как по теории кристаллич. поля он не должен зависеть от аддендов. Наличие такой зависимости рассматривается как указание на частично ковалентный характер связей. Уменьшение диамагнитного члена показывает, что при переходе от оксалатокомплексов к амино-, этилендиамино- и цианокомплексам увеличивается число электронов, отданных аддендом центральному иону. При переходе от CoX_6 к CoX_4Y_2 и далее к CoX_3Y_3 высокочастотный член растет из-за увеличения числа состояний, комбинирующих с основным, и уменьшения энергии уровней, а затем при переходе к CoX_2Y_4 и CoY_6 высокочастотный член снова убывает. М. Д.

6973. **Экспериментальное и теоретическое исследование магнитных свойств молекул с сопряженными**

связями. Оаро (Contribution expérimentale et théorique à l'étude magnétique des molécules conjuguées. Hoarau Jean), Ann. chimie, 1956, 1, juill.-aout., 544—587 (франц.)

Измерены магнитные восприимчивости $\bar{\chi}$ при 77° К *n*-дибромбензола, нафталина, стильбена, азобензола, дибензила и *n*-бензохинона, которые совпадают с результатами измерений при комнатной т-ре. По мнению автора, найденные ранее (РЖХим, 1954, 24944, 1957, 40343) температурные изменения главных восприимчивостей ряда кристаллов обусловлены тепловыми колебаниями молекул и анизотропным тепловым расширением кристаллов. Значения главных восприимчивостей самих молекул K_1, K_2 и K_3 считаются не зависящими от т-ры. Поэтому K_1, K_2 и K_3, полученные из измерений главных восприимчивостей кристаллов при нормальной т-ре, несколько завышены. Приведены значения $\bar{\chi}_M$ ряда алифатич. соединений, в которых отсутствует сопряжение, и на основе этих данных вычислены значения χ атомов, отличные от $\chi_{ат}$, используемых в обычной систематике Паскаля. При вычислениях учитывалось, что группе CH_3 соответствует инкремент λ, равный $-0{,}85\cdot10^{-6}$. Получено: $\chi_{CH_2} = -11{,}4\cdot10^{-6}$; $\chi_H = -2{,}0\cdot10^{-6}$; $\chi_C = -7{,}4\cdot10^{-6}$, χ_O (в сп.) $= -5{,}3\cdot10^{-6}$; $\chi_S{}^* = -16{,}9\cdot10^{-6}$; $\chi_{\dot{N}} = -9{,}0\cdot10^{-6}$; $\chi_{Cl}{}^* = -18{,}5\cdot10^{-6}$; $\chi_{Br}{}^* = 27{,}8\cdot10^{-6}$; $\chi_J{}^* = -42{,}2\cdot10\cdot10^{-6}$; $\chi_{CO_2} = -15{,}15\cdot10^{-6}$; $\lambda_{C=C} = 5{,}5\cdot10^{-6}$; $\dot{\lambda}_{C=O} = 6{,}3\cdot10^{-6}$ (звездочкой отмечены величины, вычисленные на основе эксперим. данных Паскаля). Показано, что полусумма главных восприимчивостей в плоскости ряда сопряженных молекул $^1/_2(K_1 + K_2)$ хорошо интерпретируется ф-лой $\Sigma\chi_{ат} + 2nl$; где $2n$ — число атомов С молекулы, находящихся в состоянии гибридизации sp^2; l — величина, приблизительно одинаковая для всех соединений и равная в среднем $-3{,}75\cdot10^{-6}$. Согласно схеме автора наличие сопряжения вызывает отрицательную экзальтацию значений восприимчивости в плоскости молекулы. Автор объясняет последнее наличием парамагнетизма, не зависящего от т-ры, уменьшающего диамагнитную восприимчивость. Анизотропия восприимчивости этих молекул $\Delta K = K_3 - {}^1/_2(K_1 + K_2) = 3[\chi_M - {}^1/_2(K_1 + K_2)]$, где K_3 — восприимчивость в направлении, перпендикулярном плоскости молекулы, вычисленная по вышеуказанной схеме, тоже с точностью до 5% сходится с данными эксперимента. Для ΔK двойной связи этилена автор получает $-6\cdot10^{-6}$, для ΔK бензола $-63{,}3\cdot10^{-6}$. Последняя цифра свидетельствует о правильности предположения Лонсдаля относительно ΔK ($-61{,}9\cdot10^{-6}$), а не $-54\cdot10^{-6}$, вычисленного из постоянной Коттон-Мутона. Изложен метод Лондона для вычисления ΔK, обусловленного π-электронами сопряженных молекул. Показано, что в выражении энергии, полученном Лондоном, опущен ряд членов порядка H^2 (где H — напряженность магнитного поля), пропорциональных резонансному интегралу β. На самом деле $\Delta K = \Delta K$ Лондона $+ (2P + Q)\cdot 2\Sigma_{k<l} p_{kl}$, где $P = 0{,}095\cdot10^{-18}$; $Q = 3P$, P_{kl} — порядок связи kl. Так как $\beta < 0$, 2-й член уменьшает анизотропию. Его величина растет с ростом сопряжения. Порядок величины 2-го члена тот же, что и 1-го, напр., для бензола он составляет 25% от 1-го члена. Приведены таблицы эксперим. значений $\bar{\chi}$ и вычисленных по схеме автора без учета сопряжения. Разницы этих значений считаются инкрементами Λ (эксп.) за счет сопряжения. Эти Λ (эксп.) сравниваются с Λ (теор.), вычисленными теоретически по методу Лондона без исправлений и с исправлениями, введенными автором. Приведены значения Λ (эксп.) и Λ, вычисленные автором и отнесенные к инкременту бензола ($-15{,}1\cdot10^{-6}$). Инкременты, вычисленные с поправлениями автора, во всех случаях ближе к эксперим. данным, чем инкременты по Лондону. Для совпадения с эксперим. инкрементами полиенов и производных пенталена хотя бы по порядку величины, введение поправок автора необходимо. Библ. 59 назв. Э. Б.

6974. Рефракция водородной связи в неорганических соединениях. III. Бацанов С. С., Кристаллография, 1956, 1, № 3, 328—333

Рефрактометрическим методом исследована водородная связь (ВС) типа OH ... N и NH ... N в кристаллах неогранич. соединений. Измерены дисперсия показателей преломления (n), n_g, n_m, n_p и n_∞ для $K_4Fe(CN)_6\cdot3H_2O$ (I) и $K_4Fe(CN)_6$ (II). По их $n_\infty = \sqrt[3]{n_g\cdot n_m\cdot n_p}$, и измеренным плотностям вычислены мол. рефракции R (*см*)^3 для I 70,94 и II 59,27, а из этих данных определена R для H_2O 3,89 (собственное значение $R_{H_2O} = 3{,}42$). Так как экзальтация R (ER) обусловлена образованием двух ВС, то для одной связи OH ... N $R = 0{,}24$. Для определения R ВС типа NH ... N вычислены R соответствующих аммониевых и калиевых солей (а именно: $(NH_4)_4FeCN_6\cdot1{,}5H_2O$, II, NH_4N_3, KN_3, $(NH_4)_3Fe(CN)_6$, $K_3Fe(CN)_6$, NH_4CNS, KCNS) и ER_{cp}, обусловленная образованием ВС NH ... N. Кол-во ВС у N равно координационному числу четыре минус число уже имеющихся у него связей. Показано, что величины R ВС симбатно зависят от эффективных отрицательных зарядов у атомов N в этих соединениях, что объясняет напр., большую величину R ВС у NH_4CNS, обусловленную диполярным строением иона $CNS^- \rightarrow (S^+{=}C{=}N^-)$. Сообщение II См. РЖХим, 1957, 73734. В. Казаков

6975. Внутреннее вращение. IX. Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния жидких нормальных бромистых алкилов. Йосино, Бернстейн (Internal rotation. IX. The infrared and Raman spectra of liquid normal alkyl bromides. Yoshino T., Bernstein H. J.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 4, 339—344 (англ.)

С целью исследования поворотной изомерии нормальных бромистых алкилов исследованы ИК-спектры и спектры комб. расс. нормальных пропил-(I), бутил-(II), амил-(III), гексил-(IV), гептил-(V), октил-(VI), нонил-, децил- и ундецилбромидов, а также изоамилбромида. Спектры исследовались в жидком состоянии и в разб. р-рах в циклогексане, а ИК-спектр также в газообразном состоянии (22 и 206°). Спектры комб. расс. жидких I—VI исследовались при различных т-рах (от −80 до +80°). Определялось отношение оптич. плотностей D_T / D_G (для ИК-спектров) и интенсивностей I_T / I_G (для спектров комб. расс.) линий ~645 и ~565 *см*$^{-1}$, обусловленных вал. кол. C—Br соответственно в *транс*- и *цис*-состояниях. I_T / I_G в жидком состоянии не зависит от т-ры, а также не меняется при разбавлении; это означает, что в жидком состоянии разность энергий ΔE между *транс*- и *цис*-поворотными изомерами по отношению к связи CH_2-CH_2Br (усредненная по всем конфигурациям углеродной цепи) близка к нулю. D_T / D_G для I практически совпадает в газе и р-ре и не зависит (в газе) от т-ры; следовательно, и в газообразном состоянии $\Delta E \approx 0$. С увеличением числа атомов в цепи I_T / I_G и D_T / D_G сначала возрастают, но уже начиная с III практически не зависят от n. Полученные значения I_T / I_G и D_T / D_G полуколичественно интерпретированы на основе поворотной изомерии в углеродной цепи, где разность энергий между *цис*- и *транс*-изомерами принималась равной 0,8 *ккал / моль*. О. Птицын

6976. **Эклипсное взаимодействие карбонильного кислорода и не связанного с ним атома углерода в циклических кетонах.** Робинс, Уокер (Eclipsed carbonyl oxygen-carbon non-bonded interaction in cyclic ketones. Robins P. A., Walker James), Chemistry and Industry, 1955, № 27, 772 (англ.)

6977. **Короткодействующие межмолекулярные силы. II. H_2— H_2 и H_2— H.** Мейсон, Хершфелдер (Short-range intermolecular forces. II. H_2— H_2 and H_2— H. Mason Edward A., Hirschfelder Joseph O.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 756—766 (англ.)

Энергия взаимодействия H_2 — H_2 и H_2— H вычислена методом, предложенным ранее (Часть I, РЖХим, 1957, 71023), с использованием 3- и 4-центровых интегралов. Для H_2—H_2 рассмотрены случаи: 1) отрезок R, соединяющий центры молекул, лежит на осях обеих молекул, 2) R лежит на оси одной молекулы и перпендикулярен оси другой, 3) оси обеих молекул перпендикулярны R и параллельны друг другу, 4) обе оси перпендикулярны R и друг другу. Расчет проведен с учетом многократного обмена и без учета его; в 1-м случае кривая усредненной по направлениям потенциальной энергии при $R < 3{,}5$ А лежит несколько выше и правее кривых, рассчитанных ранее (Margenau H., Phys. Rev., 1943, 64, 131; РЖХим, 1954, 30205; 1956, 21871), во 2-м — ниже и левее их. Для больших расстояний все 4 расчета дают весьма близкие результаты. Зависимость энергии взаимодействия H_2— H_2 от направления значительна при $R < 3{,}8$ А. На основании теоремы вириала для H_2— H_2 вычислено изменение средней кинетич. энергии электронов и потенциальной энергии при различных R для конфигураций 1) — 4). Для взаимодействия H_2— H рассмотрен случай R на оси H_2 и перпендикулярен ей. Ориентационная зависимость взаимодействия существенна при $R < 3{,}6$ А, при $R < 3{,}5$ А рассчитанные ранее потенциальные кривые (Margenau H., Phys. Rev., 1944, 66, 303) лежат ниже и левее полученных рассматриваемым методом. А. Алмазов

6978. **Ассоциация жирных кислот в жидкой фазе.** Саркади, Бур (Association of fatty acids in the liquid phase. Sarkadi D. Szabo, Boer J. H. de), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 7, 628—646 (англ.)

Методом спектрофотометрии в ИК-области исследована ассоциация жирных к-т в высших парафинах как р-рителях. Ассоциация стеариновой к-ты исследована в интервале т-р 40—220° при конц-иях от 0,02 *моль/кг* до 100%-ной к-ты. Из относительных интенсивностей вычислены степень ассоциации и константы равновесия. Из температурной зависимости константы равновесия вычислены теплота диссоциации 13,400 *кал/моль* и стандартное изменение энтропии 24 энтр. ед. Измерения для других жирных к-т показали, что ни длина цепи, ни присутствие одной или двух двойных связей, ни разветвление цепи не оказывают влияния на ассоциацию. Относительно высокое значение теплоты диссоциации и энтропии показывают, что высшие парафины—весьма индифферентные р-рители для полярных групп молекул; сольватация этих групп мала или отсутствует. Резюме авторов

6979. **Оптическое исследование межмолекулярного взаимодействия Si...Cl.** Батуев М. И., Пономаренко В. А., Матвеева А. Д., Снегова А. Д., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 4, 515—516

В спектре комб. расс. кремнеорганич. β-галогенида $Cl_3SiCH_2CH_2Cl$ наблюдалось размытие линий, относящихся к вал. кол. C — Cl (722 *см*$^{-1}$) и Si — Cl (448 *см*$^{-1}$). В циклогексановом р-ре эта размытость исчезает. Она не наблюдалась также в соединениях типа Cl_3Si — —$CH_2CH_2CH_2Cl$, Cl_3Si — CH_2— CH_2— $SiCl_3$, Cl_3Si — —$CH_2CH_2CH_3$ и др. Это явление объясняется существованием межмолекулярных ассоциаций, обусловленных взаимодействием, аналогичным водородной связи. Легкое образование этилена и $SiCl_4$ наблюдается химически именно для β-галогенида. Высказывается возможность образования и внутримолекулярной связи типа Si...Cl у $Cl_3Si — CH_2CH_2CH_2Cl$. Последнее доказывается небольшим размытием полос ν(C — Cl) (712 *см*$^{-1}$) и ν(Si — Cl) (457 *см*$^{-1}$). Ю. Егоров

6980 Д. **Определение энергий диссоциации окислов щелочноземельных металлов на основании измерения интенсивности резонансных линий атомов металлов в спектрах пламен.** Вейц И. В. Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1957

См. также: Структура молекул: органич. 7020, 7022, 7796, 7797; по рентген. данным 6983, 6990, 7007, 7018, 7021, 7024—7027. Теория твердого состояния 6989, 7039. Энергия связей 7131. Спектры 7033, 7034, 7050, 7056. Магнитные св-ва 7073, 7074. Внутр. вращение 7208. Квант. химия 7326. Др. вопр.: молекулы в звездн. атмосф. 7151, 7416

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. Б. Шехтер*

6981. **Идеи органической кристаллохимии.** Китайгородский А. И., Кристаллография, 1957, 2, № 4, 456—465 (рез. англ.)

Рассматривая теорию плотнейшей упаковки молекул в кристалле с точки зрения термодинамики, автор утверждает, что внутренняя энергия кристалла зависит в основном от плотности упаковки, симметрия расположения молекул сказывается лишь на энтропии. Отсюда следует, что при фазовом переходе при повышении т-ры объем ячейки должен возрастать; это правило обычно выполняется. Автор считает, что для мол. кристаллов близость формы и размеров молекул является необходимым и достаточным условием образования твердых р-ров (ТР). При близких формах молекул непрерывный ряд ТР в-в А и В возможен: а) если симметрия расположения молекул в кристаллах А и В одинакова, б) если она различна, но симметрия расположения молекул в кристалле В меняется скачком при вхождении в кристалл В молекул А (напр., растворение асимметричных молекул в рацемате). Отмечается, что большое число систем ошибочно описано в литературе как непрерывные ТР (напр. антрацен — фенантрен, стильбен — дибензил, антрацен — акридин; экспериментально найдены следующие пределы растворимости для первого компонента этих систем: 5, 8, 25% соответственно). Замещение молекул в ТР происходит беспорядочно. Полагая, что кристаллы цепочечных молекул состоят из слоев, построенных из параллельных молекул, автор выводит 5 возможных упаковок алифатич. цепей в слое, из которых 3 имеют прямоугольные ячейки и 2 — косоугольные; к одной из последних весьма близка структура политена. Косоугольные слои являются более плотными. П. Зоркий

6982. **Принципы строения структур типа шпинели.** Фрёлих (Bauprinzipien spinellsymmetrischer Structuren. Frölich F.), Gerlands Beitr. Geophys., 1957, 66, № 2, 143—150 (нем.; рез. англ.)

Исследуется вопрос, могут ли соединения, относящиеся к структурному типу шпинели, рассматриваться как в-ва с чисто ионной структурой; в качестве критерия

использованы правила Паулинга, выполнение которых проверено на большом числе примеров. Показано, что структуры типа шпинели являются существенно ионными, причем нормальные шпинели обладают бо́льшей «степенью ионности», чем инвертированные.

Ю. Пятенко

6983. **Данные рентгенографического анализа для больших ароматических молекул.** Даймонд (X-ray diffraction data for large aromatic molecules. Diamond R.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 5, 359—364 (англ.)

Произведен теоретич. расчет интенсивности рентгеновских лучей, дифрагированных от неупорядочно ориентированных идеальных ароматич. молекул (случай аморфного угля). При расчете, выполненном с помощью счетной машины EDSAC, использована дебаевская ф-ла радиального распределения. Л. Разумова

6984. **Определение фазы по методу двух длин волн Окайя и Пепинского.** Митчелл (Phase determination by the twowavelength method of Okaya and Pepinsky. Mitchell C. M.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 7, 475—476 (англ.)

С целью устранения неоднозначности определения с помощью аномального рассеяния составляющих A_H и B_H структурной амплитуды $F_H = A_H + B_H$ и фазы рефлекса $H(hkl)$ (РЖХим, 1957, 50504) рассмотрен метод, основанный на использовании двух различных рентгеновских излучений. Для общего случая, когда оба излучения вызывают аномальное рассеяние, выведено ур-ние: $^1/_2\{\mathfrak{F}_{H_{\lambda_1}}^2 - \mathfrak{F}_{H_{\lambda_2}}^2 + (\Delta A_{H_{\lambda_2}}'^2 + A_{H_{\lambda_2}}''^2) - (\Delta A_{H_{\lambda_1}}'^2 + A_{H_{\lambda_1}}''^2) + (\Delta B_{H_{\lambda_2}}'^2 + B_{H_{\lambda_2}}''^2) - (\Delta B_{H_{\lambda_1}}'^2 + B_{H_{\lambda_1}}''^2)\} = (\Delta A_{H_{\lambda_1}}' - \Delta A_{H_{\lambda_2}}') A_H + (\Delta B_{H_{\lambda_1}}' - \Delta B_{H_{\lambda_2}}') B_H$ (1), где $\mathfrak{F}_H = {}^1/_2\{|F_H|^2 + |F_{-H}|^2\}$;

$A_H = \sum_{j-1}^n f_j^0 \cos 2\pi(\mathbf{Hr}_j)$; $B_H = \sum_{j-1}^n f_j^0 \sin 2\pi(\mathbf{H}\cdot\mathbf{r}_j)$; $\Delta A_H' = \sum_{j-1}^n \Delta f_j' \cos 2\pi(\mathbf{Hr}_j)$; $\Delta B_H' = \sum_{j-1}^n \Delta f_j' \sin \times 2\pi(\mathbf{H}\cdot\mathbf{r}_j)$; $A_H'' = \sum_{j-1}^n f_j'' \cos 2\pi(\mathbf{H}\cdot\mathbf{r}_j)$; $B_H'' = \sum_{j-1}^n f_j'' \sin 2\pi(\mathbf{H}\cdot\mathbf{r}_j)$, индексы λ_1 и λ_2 соответствуют длинам волн применяемых излучений, остальные обозначения обычны. Если известно положение аномально рассеивающих атомов, совместное решение ур-ния (1) и выражения для $|F_H|^2 - |F_{-H}|^2$ (2), полученного ранее (РЖХим, 1957, 50504, 50505), позволяет однозначно определить A_H, B_H и фазу рефлекса H; в случае центросимметричного кристалла ($B_H = 0$) из ур-ния (1) можно найти величину и знак A_H. Ур-ние (1) позволяет использовать данные порошкограмм, что исключает влияние первичной и вторичной экстинкции и случайного неравенства рефлексов от эквивалентных плоскостей. Если в элементарной ячейке содержится только один аномально рассеивающий атом A, ур-ния (1) и (2) приобретают вид $A_H \doteq \mathfrak{F}_{H_{\lambda_1}}^2 - \mathfrak{F}_{H_{\lambda_2}}^2 + (\Delta f_A')_{\lambda_2}^2 - (\Delta f_A')_{\lambda_1} + (f_A'')_{\lambda_2}^2 - (f''_A)_{\lambda_1}^2 / 2 \times (\Delta f'_{A_{\lambda_1}} - \Delta f_{A_{\lambda_2}})$(3) и $B_H = |F_H|^2 - |F_{-H}|^2 / 4 f''_A$ (4), причем для нахождения A_H и B_H могут использоваться значения $\Delta f'_A$ и f''_A, вычисленные ранее для $Z \geqslant 20$ (РЖХим, 1956, 64290). Из анализа ур-ний (3) и (4) найдено правило выбора исходных излучений: следует стремиться к тому, чтобы величины f''_A и $\Delta f'_{A_{\lambda_1}} - \Delta f'_{A_{\lambda_2}}$ были максимальны.

П. Зоркий

6985. **Законно ли «сверхуточнение» в рентгеноструктурном анализе кристаллов?.** Лонсдейл, Мейсон, Гренвилл-Уэлс, Кокс, Крукшанк (Is super-refinement legitimate in X-ray crystal analysis? Lonsdale Kathleen, Mason Ronald, Grenville-Wells Judith, Cox E. G., Cruickshank D. W. J.), Nature, 1957, 179, № 4565, 856—868 (англ.)

Дискуссионная статья по поводу статьи А. И. Китайгородского (РЖХим, 1957, 73752). Т. Тархова

6986. **Новый тип неравенств для единичных структурных факторов.** Хьюз (A new type of inequality relationship between unitary structure factors. Hughes Edward W.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 5, 376—377 (англ.)

Используя разложение в ряд Фурье функции $|\cos 2\pi x|$, автор получил новое неравенство в виде ряда $|u_{\mathbf{H}}| \leqslant (2/\pi)\{1 - 2\sum_1^\infty (-1)^n/(4n^2-1)]\, u_{2n\mathbf{H}}$, которое после преобразований может быть сравнено с известным неравенством Харкера и Каспера. Приводится соответствующий график. Используя также разложение в ряд Фурье функции $|\sin 2\pi x|$, можно получить и другие неравенства и, в частности $|u_{\mathbf{H}} \pm u_{\mathbf{K}}| \leqslant (4/\pi^2) \times \sum\sum_{-\infty}^{+\infty}[(\pm 1)^{n+m}/(4n^2-1)(4m^2-1)][u_{(n+m)\mathbf{H}+(n-m)\mathbf{K}} + u_{(n-m)\mathbf{H}+(n+m)\mathbf{K}}]$, которое также является аналогом известного неравенства «сумма — разность» Харкера и Каспера.

Т. Тархова

6987. **Общая теория неравенств.** Бауман (A general theory of inequalities. Bouman J.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 10, 777—780 (англ.)

Применен метод Карле и Хауптмана (Karle J., Hauptman H., Acta crystallogr., 1950, 3, 181) к выводу неравенств для структур с центром симметрии. Показано, что данный метод дает возможность получить различные неравенства из основных неравенств, а также независимо эти основные неравенства.

Из резюме автора

6988. **Метод преобразования Фурье в применении к нормировке интенсивностей.** Норман (The Fourier transform method for normalizing intensities. Norman N.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 5, 370—373 (англ.)

Описан метод приведения эксперим. интенсивностей к абс. шкале, основанный на значении функции электронного распределения в $r = 0$. Для кристаллов и образцов со сферич. и цилиндрич. симметрией приведены ф-лы для нормирующего множителя, которые дают приближенные величины. В качестве примера подсчитана процентная ошибка в нормирующем множителе для целлюлозы в функции радиуса сферы ограничения в обратном пространстве. Подсчеты сравнены с эксперим. результатами. Резюме автора

6989. **Анализ анизотропного теплового движения молекул кристаллов.** Крукшанк (The analysis of the anisotropic thermal motion of molecules in crystals. Cruickshank D. W. J.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 9, 754—756 (англ.)

Предлагается метод нахождения параметров колебаний и вращений молекулы как целого по наблюденным средним смещениям отдельных атомов при помощи ф-л, выражающих смещения каждого атома через трансляционные и вращательные колебания молекулы как целого. Соответствующая система ур-ний для многоатомных молекул несовместна и должна решаться по методу наименьших квадратов. Наоборот, при малом числе атомов в молекуле и симметричной молекуле число ур-ний может оказаться недостаточным. Миним. число атомов, при котором метод применим, равно трем, причем их плоскость не должна проходить через центр вращения молекулы, а расстояния атомов от центра должны быть различными. К. Т.

6990. **Ошибки в длинах связей вследствие вращательных колебаний молекул.** Крукшанк (Errors in bond lengths due to rotational oscillations of molecules. Cruickshank D. W. J.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 9, 757—758 (англ.)

При вращательных колебаниях молекулы проекция расстояния каждого атома от центра вращения молекулы на радиус-вектор, соответствующий равновесному положению этого атома, равна $r \cos\theta \approx r - r^1/_2\theta^2 < r$ (θ — угол поворота). Усредненное расстояние атома от центра молекулы, взятое по равновесному направлению, оказывается меньше истинного. Рассчитано какущееся сокращение длины связи (для малых углов θ) в предположении, что вероятность отклонения атома от равновесного положения, так же как и электронная плотность, даются гауссовским распределением. Рассматриваются конкретные примеры, показывающие, что поправки особенно велики для небольших молекул.

К. Т.

6991. **К теории Дебая — Валлера.** Блэкман (A note on the Debye — Waller theory. Blackman M.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 9, 734—737 (англ.)

Теория Дебая — Валлера влияния тепловых колебаний атомов на интенсивность брегговских отражений, развитая первоначально для случая куб. кристалла, распространена на общий случай любого кристалла. Если кристалл содержит N ячеек с g частицами массы m_k, то смещения u в проекции на координатные оси оказываются следующим образом связанными со средними энергиями $\bar{\varepsilon}_j$ гармонич. осцилляторов и их частотой ω: $\Sigma_k m_k (\overline{u^2_{kx}} + \overline{u^2_{ky}} + \overline{u^2_{kz}}) = (1/N) \Sigma_j \bar{\varepsilon}_j/\omega_j^2 = (3g/4\pi^2)(\int \rho(\nu)\bar{\varepsilon}\nu^{-2}d\nu / \int \rho(\nu)\,d\nu)$, где $\rho(\nu)$ — функция распределения частот. Входящие же в показатель дебаевского температурного множителя величины M_{kx} определяются ф-лой: $M_{kx} = (8\pi^2/\lambda^2)\sin^2\vartheta u^2_{kx}$. Сравнение данных теории с опытом для галогенидов щел. металлов дает некоторые незначительные расхождения.

Б. В.

6992. **Метод исследования неоднородностей кристаллической решетки, представляющий собой сочетание рентгеновской микроскопии и дифракции рентгеновских лучей.** Вейсман (Method for the study of lattice inhomogeneities combining x-ray microscopy and diffraction analysis. Weissmann S.), J. Appl. Phys., 1956, 27, № 4, 389—395 (англ.)

Предложен новый метод изучения мозаичной структуры металлов и сплавов с помощью монохроматизированного пучка рентгеновских лучей, падающего на поверхность поликристаллич. образца под небольшим углом (~3°). Эффективная облучаемая поверхность при этом равна 10×5 *мм*. Отдельное отражающее зерно поликристаллич. образца можно рассматривать как второй кристалл обычного двойного дифрактометра. Близко от поверхности образца помещается мелкозернистая фотографич. пластинка, которая с помощью спец. держателя может быть установлена на различных расстояниях от образца или замещаться цилиндрич. рентгеновской камерой. Разрешение метода — угол мозаики в 10′ для экваториальных отражений. Величина блоков мозаики определяется по измерению размеров отражений на разных расстояниях от образца и экстраполяцией их на его поверхность. При изучении искажений внутри зерен и разброса мозаичных блоков образец поворачивается вокруг оси, лежащей в его плоскости. На примере Ni и Ni-сплавов показана сложная природа прибора мозаичных блоков (первого, второго и третьего порядка), а также приведены примеры изучения искажений решетки мозаичных блоков различного порядка и асимметричных границ между ними, расположенных под малыми углами.

В. Г.

6993. **Определение величины кристаллитов из рентгеновской интерференционной функции.** Хювдринен, Раутала (Crystallite size determination from X-ray interference function. Hyvärinen Lassi, Rautala Pekka. Suomalais. tiedeakat. toimituks., 1955, Sar. A—1, № 212, 14 pp., ill.) (англ.)

В развитие работ Берто (Bertaut F., C. r. Acad. Sci., 1942 187, 492) авторы предлагают для нахождения функции распределения $J(N)$ кристаллитов в мозаичном образце по величине N (числу ячеек в кристаллите) пользоваться не кривой интенсивности $I_{0\alpha}$ вблизи дифракционного максимума, а интерференционной функцией $I_0(b)$, существующей по всему обратному пространству. Эта функция может быть выделена из наблюдаемой интенсивности делением на рассчитанную величину $|F(b)|^2$ либо путем, предложенным авторами (РЖХим, 1957, 36914). Тогда, применяя косинус-трансформацию Фурье $\mathfrak{F}_C$, можно получить, что при $N \geqslant I$, $I(N) = -2\mathfrak{F}_C\{I_0(b)\sin^2\pi b\}$ и при $N < I$ $I(N) = 0$. Среднее число ячеек $\bar{N}$ и среднее значение квадрата N определяется ф-лами $\bar{N} = \int_{-1/2}^{+1/2} I_0(b)\,db / 2I_0(1/2)$ $\bar{N}^2 = I_0(0)/2I_0(1/2)$; так что вариация статистич. распределения равна $\sigma^2 = \Sigma_{N>0}(N-\bar{N})^2 J(N) = \bar{N}^2 - N^2$. Можно ввести также и другие параметры, характеризующие это распределение. Указывается, что практически, ввиду обрыва, а также трудностей измерений I при малых углах, расчеты не дают точных значений $J(N)$, но чем большим числом периодов в обратной решетке аппроксимируется $I_0(b)$, тем лучше получается результат.

Б. Вайнштейн

6994. **Рентгенографическое изучение процесса поверхностной обработки кристалла.** Като (結晶の表面處理に就いての X 線的研究. 加藤範夫), 小林理學研究所報告, Кобаяси ригаку кэнкюсё хококу, Bull. Kobayashi Inst. Phys. Res., 1956, 6, № 2-3, 167—179 (японск.; рез. англ.)

6995. **Оценка ориентационного соответствия.** Маккензи (The estimation of an orientation relationship. Mackenzie J. K.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 1, 61—62 (англ.)

Указывается, что недостаточная точность стандартного графич. метода определения ориентационного соответствия с помощью стереографич. сетки вызывает необходимость в числовых методах. Предложен числовой метод, аналогичный методу наименьших квадратов, позволяющий давать окончательную оценку ориентационного соответствия с высокой точностью. Метод основан на рассмотрении матриц вращения.

Т. Тархова

6996. **Определение параметров решетки по широким линиям.** Броцен, Хармон (Lattice parameter determination from broad diffraction lines. Brotzen F. R., Harmon E. L., Jr), J. Scient., Instrum., 1957, 34, № 6, 247—248 (англ.)

Предложено усовершенствование разработанного ранее метода (Finch J. G., Nature [London], 1949, 163, 402) разрешения дублета K_α при применении счетчика Гейгера для регистрации рентгеновских лучей. Метод основан на введении функции, учитывающей ширину щели a. Полагая, что оба K_α-излучения подчиняются закону распределения Гаусса, авторы используют для суммарной интенсивности выражение: $I(x) = \int_{x-1/2a}^{x+1/2a} \exp(-hx^2)\,dx + 1/2 \int_{x-1/2a}^{x+1/2a} \exp[-h(x-1)^2]\,dx$, где h — параметр, характеризующий ширину линии,

$\varkappa$ — угол, соответствующий линии K_{α_1} и отнесенный к расстоянию между максимумами интенсивности линий K_{α_1} и K_{α_2}. Ур-ние позволяет построить ряд кривых для разных h, сравнение которых с экспериментально полученными данными дает возможность точного определения положения линий K_{α}. Метод применен к исследованию сплава V-Ti. П. Зоркий

6997. Механическая четная машина-аналог для одно- и многомерных синтезов и анализов Фурье. Хоппе, Панке (Eine mechanische Analogierechenmaschine für die ein-und mehrdimensionale Fouriersynthese und -analyse. Hoppe W., Pannke K.), Z. Kristallogr., 1956, 107, № 5-6, 451—463 (нем.)

Описана механич. машина, дающая высокую точность и пригодная для расчета двумерных рядов электронной плотности при исследовании кристаллич. структур и коэф. Фурье вплоть до высоких порядков (напр., для структурного анализа также газов и жидкостей). Э. Г.

6998. Новые линии на порошкограмме ромбической серы. «Аморфная» (μ) сера. Пинкус, Ким, Мак-Эйти, Кончилио (New lines in the X-ray diffraction pattern of orthorhombic sulfur. «Amorphous» (μ)-sulfur. Pinkus A. G., Kin J. S., McAtee J. L., Jr, Concilio C. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4566—4567 (англ.)

Установлено, что S, не растворимая в CS_2 и обычно считавшаяся аморфной (μ-S), дает порошкограмму (ПГ), аналогичную ПГ ромбич. S и, следовательно, имеет кристаллич. строение. ПГ μ-S и ромбич. S обнаруживают различие в относительных интенсивностях некоторых линий и в наличии специфич. для каждого вида S линий (напр., 2,99 А для μ-S; 2,62 — ромбич. S). П. Зоркий

6999. Об образце графита, рентгенограмма которого свободна от «эффекта ориентации». Маричич, Вришер (Note on a graphite-sample with X-ray diagrams free of «orientation-effect». Maričič S., Wrischer M.), Croat. chem. acta, 1956, 28, № 4, 307—310 (англ.; рез. сербо-хорв.)

Рентгенографическим и электронномикроскопич. методами изучен продукт разложения $CaCN_2$, содержащий 99,34% С. Его электронномикроскопич. изображения отличаются от изображений натуральных графитов меньшим размером частиц и разветвленностью их агрегатов, сохраняющейся после экстракции образца бензолом или амилацетатом. Рентгенограммы образца в основном подобны рентгенограммам натуральных графитов, но отличаются незначительно большей шириной линий и отсутствием раздвоения первой линии. Вследствие четкости и отсутствия текстуры линий рентгенограммы этот продукт при некоторой дальнейшей очистке может быть использован в качестве стандарта при рентгенографич. определениях размеров кристаллитов саж. Л. Разумова

7000. Определение изменений параметра решетки различных графитов. Кесслер (Určování změn mřížkového parametru různých grafitů. Kessler Ferdinand M.), Chem. listy, 1957, 51, № 1, 13—20 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 4, 1097—1105 (нем.; рез. русск.)

Описан новый метод определения параметров решетки графита, в котором используется асимметрич. расположение фотопленки и излучение с относительно большой длиной волны (λCr). Указывается, что метод обратного отражения не оправдал себя при изучении графитов. Точность определения межплоскостных расстояний предложенным методом ±0,003 А. Метод дает очень точные результаты при изучении изменений межплоскостных расстояний углей при графитизации и при обнаружении ромбоэдрич. структуры графита. О. Кн[illegible]

7001. К деформации электронного облака ионов в некоторых щелочногалоидных кристаллах. Корхонен (On the deformation of the electron distribution of ions in some alkali halide crystals. Korhonen Unto). Suomalais. tiedeakat. toimituks., 1956, Sar. A—1, № 221, 19 pp., ill. (англ.)

Рассчитаны атомные рассеивающие факторы элементов, составляющих NaCl, KCl, RbCl, NaF, KBr, KJ, KCl-KBr и KCl-RbCl, по структурным амплитудам рефлексов типа $h00$, $hh0$, hhh, измеренным ранее (Wasastjerna J. A., Kgl. svenska vetenskapsakad. handl., 1946, 20(3), № 11; Soc. Scient. Fenn. Comm. Phys.-Math., 1946, 13, 5). Для выполнения расчета использована выведенная автором ранее (РЖХим, 1956, 3209) ф-ла $f_{1(hkl)} = 4\pi R^3 V^{-1} \{\Delta F'_{(hkl)} / 3 + \Sigma_{h'k'l'} \Delta F'_{(h'k'l')} \alpha^{-2} \times (\alpha^{-1} \sin\alpha - \cos\alpha)\}$, где $\alpha = 2\pi R d^{-1}_{(h-h',\, k-k',\, l-l')}$, $d_{h-h',\, k-k',\, l-l'}$ — соответствующие межплоскостные расстояния, $\Delta F_{(hkl)}$ — разность между измеренными и теоретически рассчитанными структурными факторами отражения hkl, при условии, что точка x, y, z взята за начало координат, V — объем элементарной ячейки, R — радиус иона. Значения f ионов Na^+ и K^+ в NaF, NaCl, KCl не зависят от кристаллографич. направления, хотя и отличны от теоретич. значений; f ионов K^+ в KBr и KJ и fRb^+ в RbCl, а также F^- и Cl^- в NaCl, NaF, KCl анизотропны. В кристаллах KBr и KJ анизотропны f обоих ионов. Найдена также зависимость f от направления в сплавах KCl-KBr и RbCl-KCl. Анизотропия атомных факторов объяснена анизотропией электронного облака, зависящей от состава соединения. Степень отклонения f от теоретич. значения во всех случаях растет по мере увеличения $\sin\vartheta/\lambda$ до 0,5, а затем убывает. А. Кацнельсон

7002. Ориентационные соотношения при образовании α-W_2C на вольфраме. Суэйлин (Orientation relationships involved in the formation of α-W_2C on tungsten. Swalin R. A.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 7, 473—474 (англ.)

W-проволока, покрытая графитом, подвергалась отжигу в вакууме при 1850° в течение 10 мин. Как показало рентгеновское исследование, при этом на W образуются кристаллы α-W_2C (структура внедрения атомов С в гексагон. плотнейшую упаковку атомов W; a 2,99, c 4,71 А). Кристаллы α-W_2C ориентированы преимущественно таким образом, что плоскости {001} α-W_2C расположены параллельно плоскостям {110} W. П. Крипякевич

7003. Тонкая кристаллическая структура некоторых никелевых сплавов. Чёрный В. Г. (Тонка кристалічна структура деяких нікельових сплавів. Чорний В. Г.), Укр. фіз. ж., 1957, 2, № 2, додаток, 73—75 (укр.)

Определялись искажения кристаллич. решетки II рода и размеры блоков мозаики (областей когерентного рассеяния) у сплавов типа нихрома (~20% Cr, 80% Ni) с добавкой Ti (до 1,24%) и Al (до 2%) после пластич. деформации (до величины 80%), а также последующего отпуска в области т-р 400—800°. Выяснено, что легирование нихрома с помощью Al и Ti приводит к повышению твердости после пластич. деформации и способствует сохранению упрочнения при более высокой т-ре. Результат объяснен усилением межатомных связей в кристаллич. решетке при введении в р-р Al и Ti. Б. Пинес

7004. Получение и свойства новой кристаллической формы дисульфида молибдена. Белл, Херферт (Preparation and characterization of a new crystalline form of molybdenum disulfide. Bell

Ronald E., Herfert Robert E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3351—3354 (англ.)
Проведено рентгенографич. исследование новой кристаллич. формы MoS_2, полученной в результате р-ции MoO_3 с S в присутствии K_2CO_3 (de Schulten A., Bull. soc. mineral. France, 1889, 12, 545). Съемки проводились методами порошка и Вейссенберга (λCu). Синтетич. MoS_2 (I) имеет тригон. симметрию с ромбоэдрич. элементарной ячейкой в отличие от природной гексагон. модификации MoS_2 (II). Параметры *a* идентичны для обеих форм, параметр *c* для I в 1,5 раза больше соответствующего параметра II. Параметры решетки I: *a* 3,16, *c* 18,375А, ρ(рент.) 5,024, $Z = 35{,}024$ (ρ(рент.) одинакова для обеих форм). Л. Школьникова

7005. **О ε-MnO_2, новой полиморфной модификации двуокиси марганца.** Глемзер, Мейзик (Über ε-MnO_2, eine neue, polymorphe Modifikation des Mangandioxyds. Glemser O., Meisiek H.), Angew. Chem., 1957, 69, № 16, 534 (нем.)
Рентгенографически обнаружена новая модификация ε-MnO_2 (I), полученная в результате нагревания водн. р-ра $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ в течение 2—6 час. при 150°. При нагревании I в Pt-тигле на воздухе в интервале 225—450° происходит превращение I в β-MnO_2, превращающийся при дальнейшем нагревании в α-Mn_2O_3 (при 525°). Ю. Пятенко

7006. **Распределение вакансий и связь в некоторых окислах со структурой типа шпинели.** Синха, Синха (Vacancy distribution and bonding in some oxides of spinel structure. Sinha K. P., Sinha A. P. B.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 6, 758—761 (англ.)
На основе имеющихся магнитных, рентгенографич. и электронографич. данных изучено распределение вакантных мест (ВМ) в кристаллах окислов с дефектной структурой типа шпинели: γ-Fe_2O_3 (I), γ-Mn_2O_3 (II), γ-Cr_2O_3 и γ-Al_2O_3. Установлено, что все ВМ находятся в октаэдрич. пустотах. Распределение ВМ упорядочено в I и неупорядочено в прочих окислах. По мнению авторов, тетрагон. симметрия II и Mn_3O_4 обусловлена способностью Mn^{3+} в октаэдрич. положениях давать гибридизацию dsp^2 (квадрат) и стабилизирована образованием ионами Mn^{3+} и Mn^{2+}, находящихся в тетраэдрич. пустотах, связей d^2sp (искаженный тетраэдр). П. Зоркий

7007. **Расстояние B — Cl в BCl_3.** Атодзи, Липском (B — Cl distance in boron trichloride. Atoji Masao, Lipscomb William N.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 195 (англ.)
Проведено полное рентгенографич. исследование монокристаллов BCl_3 при —165°. Параметры решетки: *a* 6,08, *c* 6,55А, $Z = 2$, ф. гр. $C6_3$. Координаты атомов определены по двумерным синтезам Фурье: B в $^1/_2$ $^2/_3$ 0 и $^2/_3$ $^1/_3$ $^1/_2$, Cl в общем положении, *x* 0,045$_5$, *y* 0,376$_3$, *z* 0,000. Расстояние B — Cl 1,75±0,02А. Кратчайшие межмолекулярные расстояния Cl...Cl 3,75; 3,76; 3,78 и 3,93А. Т. Хоцянова

7008. **Структура высокотемпературной модификации сульфата лития.** Фёрланд, Крог-Му (The structure of the high temperature modification of lithium sulfate. Förland T., Krogh-Moe J.), Acta chem. scand., 1957, 11, № 3, 565—567 (англ.)
Проведено рентгенографич. исследование Li_2SO_4 при 610° методом порошка (λCu-*K*α). Куб. решетка имеет параметр *a* 7,07А, ρ (изм.) 2,07, $Z = 4$, ф. гр. *F* 23 или *F* $\bar{4}3$ *m*. Сульфатные группы располагаются по узлам гранецентр. решетки. Атомы Li, по-видимому, статистически занимают тетраэдрич. и октаэдрич. положения. Л. Школьникова

7009. **Li_2NiF_4, фтористая шпинель.** Рюдорф, Кендлер (Lithiumnickelfluorid, Li_2NiF_4, ein Fluorspinell. Rüdorff W., Kändler J.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 15, 418 (нем.)
Приводятся результаты исследования кристаллич. структуры и магнитных свойств нового соединения Li_2NiF_4 (I), полученного в результате длительного нагревания смеси LiF и NiF_2 при 680°, а также в результате фторирования $K_2[Ni(CN)_4]$ при 20° с последующим нагреванием в вакууме. I кристаллизуется в куб. гранецентрир. решетке с параметром ячейки *a* 8,313 А, ρ(изм.) 3,47, $Z = 48$. Структурное исследование проводилось методом проб. Структура I относится к типу обратной шпинели $Li[LiNi]F_4$, в которой ионы Ni и половина ионов Li расположены в октаэдрич. пустотах. Параметр иона F в структуре $u = 0{,}381$. Межатомные расстояния (в А) Ni — F 2,02, Li (октаэдрич.) — F 2,02, Li (тетраэдрич.) — F 1,88. В области 77—473° К соединение подчиняется закону Кюри, магнитный момент 3,18±0,02 μ_B. Л. Школьникова

7010. **Структура полиарсената натрия $(NaAsO_3)_x$.** Либау (Die Struktur des Natriumpolyarsenates $(NaAsO_3)_x$. Liebau Friedrich), Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem., Biol. und Geol., 1955(1957), № 7, 117—124 (нем.)
Сокращенное изложение ранее опубликованных данных (РЖХим, 1957, 43796). Дана классификация структур анионов в соединениях типа $A_m(XO_3)_n$ с тетраэдрич. группами XO_4^-. Л. Школьникова

7011. **Рентгенографическое исследование $POCl_3SbCl_5$.** Гутман, Витман, Нарингбауэр (Röntgenographische Untersuchungen an $POCl_3SbCl_5$ (Kurze Mitteilung). Gutmann V., Wittmann A., Nahringbauer G.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 3, 403—404 (нем.)
Монокристаллы $POCl_3SbCl_5$ получены из р-ра в $POCl_3$. Кристаллы ромбич., параметры решетки: *a* 8,8, *b* 16,2, *c* 8,1 А, ρ (изм.) 2,62, $Z = 4$, вероятная ф. гр. *Pbmm*. Съемки проводились методами вращения и Вейссенберга. Л. Школьникова

7012. **Изучение урановых минералов. XXII. Синтетические уранилфосфаты кальция и свинца.** Росс (Studies of uranium minerals (XXII): synthetic calcium and lead uranyl phosphate minerals. Ross Virginia), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 11-12, 915—926 (англ.)
Синтезированы и изучены оптически (определены показатели преломления и ориентировка индикатриссы) и рентгенографически (метод порошка, λCu-*K*α) минералы систем $Ca^{2+} — UO_2^+ — PO_4^{3-} — H_2O$ и $Pb^{2+} — UO_2^+ — PO_4^3 — H_2O$. В первой системе обнаружены Н-аутунит (I), Са-аутунит (II), фосфуранилит (III) и Са-парсонсит (IV); во второй системе — I, Pb-аутунит (V), ренардит (VI), фаза, сходная с дюмонтитом (VII), и парсонсит (VIII). Изучался также Ba-фосфуранилит (IX). Найдена зависимость устойчивости этих фаз от pH и относительной конц-ии катионов. Описаны способы получения перечисленных в-в. Из данных хим. анализов получены ф-лы: I $HUO_2 \cdot PO_4 \cdot 6H_2O$, III $Ca(UO_2)_4(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 8H_2O$, IV $Ca_3H_2(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$, V $Pb(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, VI $Pb(UO_2)_4(PO_4)_2 \cdot (OH)_4 \cdot 8H_2O$, VII $Pb_2(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 5H_2O$, VIII $Pb_2(UO_2)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, IX $Ba(UO_2)_4(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 8H_2O$. Параметры решетки: III ромбич., *a* 15,8, *b* 17,5, *c* 13,7 А, ф. гр. *Bmmb*; V тетрагон., *a* 6,93, *c* 17,13 или 8,57, ρ(эксп.) 4,31, ρ(выч.) 4,367 *P4/nmm*; VI ромбич. *a* 15,9, *b* 17,6, ρ 13,8; VII ромбич., *a* 8,57, *b* 11,01, *c* 6,93, ρ(эксп.) 3,82, ρ(выч.) 3,86; VIII монокл.; IX ромбич. *a* 16,2, *b* 17,7, *c* 13,9, ф. гр. *Bmmb*. Часть XXI см. РЖХим, 1956, 49972. П. Зоркий

7013. **Кристаллические цеолиты. II. Кристаллическая структура синтетических цеолитов, тип А.**

Рид, Брек (Crystalline zeolites. II. Crystal structure of synthetic zeolite, type A. Reed T. B., Breck D. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 23, 5972—5977 (англ.)

Для синтезированных цеолитов типа А (часть I, РЖХим, 1958, 3638) проведен рентгеноструктурный анализ (метод порошка на спектрометре с Г.—М.-счетчиком и метод колебаний). Сингония куб., ф. гр. $Pm3m$; состав ячейки $M_{12/n}$ $[(AlO_2)_{12}$ $(SiO_2)_{12}]\cdot NH_2O$, где M — обменный катион с зарядом n, а N колеблется от 20 до 30. Размеры элементарной ячейки слегка колеблются в зависимости от того, что входит в группу M. Алюмосиликатный каркас состоит из 24 (Si, Al) — O_4 тетраэдров, которые объединены в 8-членные кислородные кольца по граням куба и искаженные 6-членные кольца перпендикулярно осям 3. Крупная пустота диам. 11,4 A находится в центре ячейки, а меньшая пустота диам. 6,6 A расположена на тройных осях. Найдены наиболее вероятные положения катионов (Li, Na, Tl и Ca) у разных представителей этого типа. Сопоставляются адсорбционные и ионообменные свойства цеолитов типа A с их структурой.

В. Франк-Каменецкий

7014. Об изоморфных замещениях в литиевых слюдах. Гинзбург А. И., Тр. Минералог. музея. АН СССР, 1957, вып. 8, 42—60

На основании обобщения большого фактич. материала, имеющегося в литературе, подробно рассматриваются вопросы, связанные со всевозможными изоморфными замещениями в Li-слюдах. Основные выводы и результаты: 1) состав Li-слюд может быть выражен ф-лой (K, Na, Rb, Cs) $[Li_k$, Mg, Fe, Mn$)_n$ (Al, Fe^{3+}, Ti$)_m]$ $[(Si_pAl_{4-p})O_{10}]$ (OH, F$)_2$, где $k = 0—3$, $n=0—3$, $m=0—2$ и $p = 3—4$; 2) установлены наиболее характерные замещения в Li-слюдах; 3) показано, что мусковит может содержать в качестве изоморфной примеси до 1,8% Li_2O без каких бы то ни было структурных изменений; при содержаниях Li_2O до 3,2% образуются Li-мусковиты (2-слойные лепидолиты), имеющие d, несколько отличающиеся от таковых мусковита; 4) установлена зависимость между хим. составом и структурой лепидолитов; 5) существует прямая зависимость между содержанием Li и F в минералах серии мусковит-лепидолит. Рассмотрены также вопросы связи структуры Li-слюд с условиями их образования.

Ю. Пятенко

7015. Многоядерные карбонилы металлов. I. Структуры $Mn_2(CO)_{10}$ и $Re_2(CO)_{10}$. Дал, Исиси, Рандл. II. Структура тетракарбонила железа по данным рентгенографического исследования. Дал, Рандл (Polynuclear metal carbonyls. I. Structures of $Mn_2(CO)_{10}$ and $Re_2(CO)_{10}$. Dahl Lawrence F., Ishishi Etsuro, Rundle R. E. II. Structure of iron tetracarbonyl by x-ray diffraction. Dahl Lawrence F., Rundle R. E.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1750—1751, 1751—1752 (англ).

I. Проведено рентгенографич. исследование кристаллов $Mn_2(CO)_{10}$ (I) и $Re_2(CO)_{10}$ (II). Оба в-ва изоморфны, кристаллы моноклинные, ф. гр. $I\ 2/a$, $Z = 4$ (димерные молекулы); I a 14,16, b 7,11, c 14,67 A, β 105°, II 14,70; 7,15; 14,91A, 106°. Положения атомов Mn и Re определены из проекций Паттерсона. Построены разностные проекции Фурье. Симметрия димерных молекул D_{4d} со связями M — M, без мостиковых групп CO. К. ч. атома M равно 6 (5 групп CO и второй атом M в вершинах октаэдра). Два октаэдра повернуты относительно друг друга на ~45°. Анализ нормальных колебаний для структуры D_{4d} приводит к трем частотам вал. кол. CO ($2B_2$ и $1E_1$), в согласии с опытом. Расстояния Mn — Mn 2,93A и Re — Re 3,02 A значительно больше, чем в нормальных ковалентных связях (соответствено 2,34 и 2,56 A).

II. Проведено рентгенографич. исследование кристаллов $[Fe(CO)_4]_3$. Кристаллы монокл., a 8,88, b 11,33, c 8,35 A, β 97°9,5′, $Z = 6$ (мономерных ед.), ф. гр. $P2_1/n$. Построением трехмерного синтеза Фурье найдено, что атомы Fe молекулы $Fe_3(CO)_{12}$ расположены в виде треугольника с центром в положениях 000 и $^1/_2{}^1/_2{}^1/_2$. Треугольники ориентированы неупорядоченно, создавая кажущийся центр симметрии. Расстояния Fe — Fe 2,75—2,85 A. Циклич. строение подтверждается сходством параметров ячеек с изоморфными кристаллами $[(CH_3)_2BPCl_2]_3$ и $[(CH_3)_2BPH_2]_3$. М. Дяткина

7016. Размеры элементарных ячеек и пространственная группа салицилиминов никеля (2+), меди (2+), палладия (2+). Саймонсен, Пфлугер (The unit-cell dimensions and space groups of nickel (II), copper (II), and palladium (II) salicylimines. Simonsen S. H., Pfluger C. E.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 7, 471 (англ.)

С целью изучения различий внутрикомплексных солей 2-валентных Ni, Cu и Pd рентгенографически (методы вращения, Вейссенберга и прецессионный, λCu-K_α) исследованы полученные из р-ра в бутиролактоне кристаллы M-салицилиминов, где M·Ni (I), Cu (II), Pd (III). Параметры монокл. решетки: I a 8,12, b 5,85, c 14,60 A β 118° 00′, ρ(флот.) 1,616; II 8,09; 5,87; 14,75; 118°27′; 1,630; III 8,08; 5,82; 14,69; 117°30′, 1,882; для всех трех в-в Z = 2 и ф. гр. $P2_1/a$. Результаты для II хорошо согласуются с ранее полученными данными (Stackelberg M., Z. anorgan. Chem., 1947, 253, 136), причем выбор ячейки таков, что $c = a'$ и $a = [\bar{1}01]'$, где штрихами обозначена установка авторов. Построена проекция $\rho(x0z)$ для I, не давшая разрешения всех атомов C бензольного кольца. П. Зоркий

7017. Рентгенографическое исследование метил- и этиллития. Браун, Роджерс (X-ray diffraction data for methyl- and ethyl-lithium. Brown Theodore L., Rogers Max T.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 7, 465 (англ.)

Исследованы соединения, представляющие интерес в связи с вопросом о связях с недостаточным числом электронов (Coates G. E., Quart. Rev. Chem. Soc., 1950, 4,217): C_2H_5Li — ромбич., a 6,65, b 9,03, c 8,10 A, $Z = 8$, ф. гр. $P222_1$ (рентгенограммы вращения и порошка); CH_3Li — куб., a 8,909A (рентгенограммы порошка), $Z = 16$, решетка Бравэ примитивная. Т. Х.

7018. Кристаллическая структура бромгидрата диглицина. Бюргер, Барни, Хан (The crystal structure of diglycine hydrobromide. Buerger M. J., Barney Elsa Hahn Theo), Z. Kristallogr., 1956, 108, № 1-2, 130—144 (англ.; рез. нем.)

Для $2(C_2H_5O_2N)\cdot HBr$ (I) рентгенографически определены параметры решетки: a 8,21, b 18,42, c 5,40 A, ρ(изм.) 1,94, $Z = 4$, ф. гр. $P2_12_12_1$. Структура расшифрована методом тяжелого атома и уточнена по разностным синтезам Фурье. В ячейке содержится 2 неэквивалентные плоские группы N — C — CO_2. Отмечаются заметно увеличенные (по сравнению с ординарными) связи C — N. Некоторые межмолекулярные расстояния в структуре укорочены, что обусловлено образованием водородных связей.

В. Пахомов

7019. **К кристаллографии карбутамида (BZ-55).** Роз, Кемп (A note on the crystallography of carbutamide (BZ-55). Rose Harry A., Camp Ann van), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 7, 452 (англ.)

Проведено рентгенографич. (методом порошка) и кристаллооптич. исследование карбутамида (BZ-55) N'-(н-бутилкарбамил)-сульфаниламида (I). Параметры решетки I: a 10,00, b 15,33, c 9,28 А, $Z = 4$, ф. гр. $P2_12_12_1$. Приводятся величины I и d_{hkl}, а также оптич. константы I. Ю. Пятенко

7020. **О кристаллической структуре 2,2-дихлор-3,3-диметилбутана.** Кондэ, Ода, Нитта (On the crystal structure of 2,2-dichloro-3,3-dimethylbutane. Koide Tsutomu, Oda Tsutomu, Nitta Isamu), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 2, 198—199 (англ.)

2,2-дихлор-3,3-диметилбутан получен из пинаколина и PCl_5 (Bartlett P. D., Rosen L. J., J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64,543). Соединение кристаллизуется в объемноцентр. куб. решетке с параметром a 7,58 А, ρ(изм.) 1,17, $Z = 2$. Предполагается, что ось C — C молекулы ориентирована параллельно одной из четырех телесных диагоналей элементарного куба, и молекула свободно вращается вокруг этой оси. Структура статистически изоморфна со структурами гексаметилэтана при комнатной т-ре и гехсахлорэтана >71° (West C. D., Z. Krist., 1934, 88, 195). Л. Школьникова

7021. **Кристаллическая структура гексагональной модификации L-цистина.** Аутон, Гаррисон (The crystal structure of hexagonal L-cystine. Oughton Beryl M., Harrison Pauline M.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 7, 479—480 (англ.)

Проведено рентгенографич. исследование кристаллов гексагон. модификации L-цистина $[—S — CH_2— —CH(NH_2)COOH]_2$: a 5,4220, c 56, 275 А; $Z = 6$, ф. гр. $P6_122$. Координаты атомов определены с помощью трехмерных синтезов Паттерсона и Фурье. Приблизительно плоские группы $— CH(NH_2)COOH$ расположены практически перпендикулярно оси c. Связываясь водородными связями, они образуют бесконечные слои. Структуру можно уподобить структуре глицина (Albrecht G., Corey R. B., J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 1087), в которой слои $[—CH(NH_2)COOH]_\infty$ связаны мостиками $(—S — CH_2—)_2$. Соседние слои, не связанные дисульфидными мостиками, связаны водородными связями $N—H...O'_{(1)}$. Конформация молекулы цистина отлична от найденной в солянокислом L-цистине (РЖХим, 1957, 43815) и в дигидрате N,N'-диглицил-L-цистина (РЖХим, 1956, 35111). Дисульфидный мостик в L-цистине является зеркальным изображением (свободное вращение вокруг связей $S — C_{(1)}$, $S — S'$ и $S'— C'_{(1)}$) дисульфидного мостика в двух упомянутых структурах. Т. Хоцянова

7022. **Тщательное уточнение кристаллической и молекулярной структуры антрацена.** Крукшанк (A detailed refinement of the crystal and molecular structure of anthracene. Cruickshank D. W. J.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 7, 470 (англ.)

Указывается, что ранее (РЖХим, 1957, 60000) была допущена расчетная ошибка (преобразования производились при отнесении тензора к других осям). Приводится новая таблица значений u_{ij} (эксп. и выч.); ($\overline{u^2} = \sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3} u_{ij}\, l_i\, l_j$, где u_{ij} — симметричный тензор, а $\overline{u^2}$ — среднеквадратичная амплитуда колебания, характеризующая тепловое движение). Дана таблица новых значений T_{ij} и ω_{ij}, где T и ω — тензоры, описывающие поступательное движение центра тяжести молекулы (ЦТМ) и поворот молекулы вокруг этой точки. Среднеквадратичное значение амплитуд колебаний, описывающих поступательное движение ЦТМ в направлении осей молекулы: 0,20, 0,16 и 0,16 А. Значения амплитуд колебаний ЦТМ вокруг осей молекулы: 3,8; 2,2 и 3,1°. Подтверждается прежнее заключение о том, что поступательное колебание ЦТМ происходит с наибольшей амплитудой в направлении длинной оси молекулы и что главные оси T и ω совпадают с осями молекулы. Амплитуды колебаний молекулы вокруг ЦТМ соответствуют средним частотам 83, 64, и 42 $см^{-1}$ для вращательных ветвей нормальных колебаний решетки и близки к частотам спектра комб. расс. Т. Хоцянова

7023. **Полиморфизм хлорацетамида.** Катаяма (Polymorphism of chloroacetamide. Katayama Mikio), Acta crystallogr., 1957, 10, № 7, 468—469 (англ.)

В развитие более ранних исследований (РЖХим, 1956, 67702; 1957, 33680, 50534) рентгенографически (дебаеграммы, Г.— М.-счетчик) изучены α- и β-формы хлорацэтамида. Отмечается, что, несмотря на незначительную разницу в размерах и форме ячеек (основное различие в величине β), обе модификации существенно отличаются друг от друга. В α-форме молекулы ориентированы параллельно плоскостям (201), в β-форме они расположены в плоскостях (101). В зависимости от способа кристаллизации и природы р-рителя можно получить кристаллы α- (р-ры в бензоле и CCl_4) или β-(H_2O, C_2H_5OH)— модификаций. В последнем случае часто получается смесь обеих форм. При очистке возгонкой получается α-форма, при остывании расплава в-ва — β-форма. Кристаллы $CH_2ClCONH_2$ легко растворимы в воде и спирте. Возможно, что при этом молекулы образуют водородные связи с молекулами р-рителя, поэтому выращенные из таких р-ров кристаллы обладают иной структурой. Т. Хоцянова

7024. **Рентгенокристаллографическое изучение соединений типа ($X — C_6H_4— C(=Y) —C_6H_4$, где X=O, S, Y = O,S.** Туссен (Etude radiocristallographique du systeme $X — C_6H_4— C(=Y) — C_6H_4$ avec X = =(O,S), Y = (O,S). Toussaint J.), Bull. Soc. roy. sci. Liège, 1957, 26, № 2, 77—82 (франц.)

Оптически, рентгенографически ($\lambda Cu\text{-}K_\alpha$) и термографически изучены кристаллы ксантона (X = O, Y = O) (I), тиаксантона (X = S, Y = O) (II), тиаксантиона (X = S, Y = S) (III) и ксантиона (X = O, Y = S) (IV). I кристаллизуется в двух модификациях. Из них первая (Iа) устойчива, т. пл. 174°, показатели преломления: n_p 1,676, n_m 1,704, n_g 1,775, ориентация оптич. индикатриссы: $n_p \parallel c$, $n_m \parallel b$, $n_g \parallel a$. При быстром охлаждении расплава I образуется очень неустойчивая вторая модификация (Iб). Параметры решетки: Iа ромбич., a 13,7, b 14,4, c 5,05 kX, $Z = 4$, ф. гр. $P\,2_12_12_1$; II монокл., a 15,6, b 3,98, c 7,70, β 101,25°, Z=2, ф. гр. $P\,2_1/a$; III монокл., 16,26; 3,93; 8,13; 104,5°; 2; $P\,2_1/a$; IV монокл. 17,5; 14,3; 3,85; 95,5°; 4; $P2_1/a$. Для II построена проекция $P(u0w)$, из которой найдено, что молекулы наклонены к плоскости (010) на ~30°, причем их двойная ось $S...C = O \parallel (010)$ и является биссектрисой угла β. Авторы считают, что симметрия кристаллов II, соответствующая ф. гр. $P2_1/a$, носит статистич. характер; молекулы статистически ведут себя как центросимметричные; структура изотипна структуре кристаллов антрахинона (Sen S. N., Indian J. Phys., 1948, 22, 347). Из термографич. анализа найдены следующие эвтектич. точки: система Iа — IV 130°, Iа — II 169°, Iа — III 154°, II — IV 146°, III — IV 137°. В системах Iб — II и II — III наблюдается непрерывный ряд твердых р-ров первого рода, что показывает изоморфизм кристаллов Iб, II и III. П. Зоркий

7025. Кристаллическая и молекулярная структура *п,п'*-диметоксибензофенона, расшифрованная с помощью прямого вероятностного метода. Карл, Хауптман, Карл, Уинг (Crystal and molecular structure of *p,p'*-dimethoxybenzophenone by the direct probability method. Karle I. L., Hauptman H., Karle J., Wing A. B.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 7, 481—483 (англ.)

Соединение *п,п'*-CO $(C_6H_5OCH_3)_2$ образует монокл. кристаллы: *a* 16,43, *b* 16,03, *c* 9,62A, β 100° 15', ρ (изм.) 1,259, $Z = 8$, ф. гр. $P2_1/a$. Рентгенографич. исследование проводилось на излучении Cu-K_a (5527 независимых отражений). Значения F^2 приводились к абс. шкале с помощью *K*-кривой (РЖХим, 1955, 9073). Из-за совпадения координат *y* многих атомов для определения знаков *E* (единичная структурная амплитуда) применялись ф-лы, выведенные для ф. гр. $P\bar{1}$: $sE_{2h} \sim s(E_h^2-1)$, $sE_h \sim s\Sigma_k E_{2k} F_{h+k}$, $sE_{2h} \sim s\Sigma_k E_{2k}(E_{h+k}^2-1)$, где *s* означает «знак», а ~ «вероятно». Определенная по сравнительно небольшому числу членов (сильных отражений) структура уточнялась затем методом наименьших квадратов (с привлечением ~1100 значений *F*). Межатомные расстояния (в A): C—C (в кольце) 1,384, C—C (вне кольца) 1,460, C—O (ароматич.) 1,390, C—O (алифатич.) 1,483, C=O 1,305. Среднее отклонение не превышает 0,038 A. Кратчайшие межмолекулярные расстояния: O...O 3,41A, O...C 3,45A. Молекула неплоская, бензольные кольца повернуты по отношению к плоскости, приходящей через 3 атома O, на ~30°. Т. Хоцянова

7026. Элементарная ячейка 1,8-диазациклотетрадекана. Дитрих, Цан, Шпор (Elementarzelle von 1,8-Diazacyclo-tetradecan. Dietrich Hans von, Zahn Helmut, Spoor Herbert), Acta crystallogr., 1957, 10, № 7, 468 (нем.)

Продолжая исследование кристаллов 1,8-диазациклотетрадекана (РЖХим, 1957, 30653), авторы рентгенографически определили параметры монокл. решетки: *a* 9,006, *b* 15,33, *c* 10,20 A, β 112° 41', ρ(эскп.) 1,002, $Z = 4$. Отмечается наличие плоскостей спайности параллельно оси кристаллич. иголки [101], в направлении которой, по-видимому, располагаются цепи молекул, образованные связями N — H...N. П. Зоркий

7027. Кристаллическая структура 2,2'-дипиридина. Мерритт, Шрёдер (The crystal structure 2,2'-bipyridine. Merritt Lynne L., Jr, Schroeder Edith D.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 10, 801—804 (англ.)

Рентгенографически (методы качания и Вейссенберга, λCu-K_α) определены параметры решетки 2,2'-дипиридина (I): *a* 5,66, *b* 6,24, *c* 13,46 A, β 118° 44', ρ(изм.) 1,28, $Z = 2$, ф. гр. $P2_1/c$. Координаты атомов определены с помощью проекций электронной плотности и уточнены по разностным синтезам с дальнейшим применением метода наименьших квадратов. Центросимметричная молекула I плоская и имеет *транс*-конфигурацию. Длины связей в молекуле обычные для пиридина, связь $C_{(1)}$— $C'_{(1)}$ содержит 10% двукратности, валентные углы близки к 120°. Межмолекулярные расстояния в кристалле указывают на наличие только ван-дер-ваальсового взаимодействия. Предполагается, что в р-ре может осуществляться вращение пиридиновых колец вокруг связи $C_{(1)}$— $C'_{(1)}$, так как комплексы с металлами должны иметь *цис*-конфигурацию. В. Пахомов

7028. Элементарная ячейка циклического олигомера найлона 1,8,15,22-тетрааза-2,7,16,21-тетраоксо-цикло-октакозана. Дитрих, Цан, Шмидт (Elementarzelle des cyclischen Nylon-Oligomeren 1,8,15,22-tetra-aza-2,7,16,24-tetra-oxo-cyclo-octacosan. Dietrich Hans von, Zahn Helmut, Schmidt Franz), Acta crystallogr., 1957, 10, № 7, 477 (нем.)

Продолжая изучение кристаллов циклич. олигомера, выделенного из найлона-66 (РЖХим, 1957, 13711, 23309), авторы установили, что развитой гранью кристаллов является грань {010}; по (001) отмечается спайность. Параметры монокл. решетки: *a* 10,78, *b* 25,12, *c* 9,67A, β 92° 22', ρ (эскп.) 1,148, $Z = 4$. П. Зоркий

7029. Усадка рибонуклеазы. Карлайл (The shrinkage ot ribonuclease. Carlisle C. H.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 11, 974—975 (англ.)

Рентгенографически (метод Вейссенберга) обнаружено изменение параметров решетки при переходе от влажной (ВР) к сухой (СР) рибонуклеазе. Предполагается, что увеличение угла β вызвано удлинением молекул, лежащих их главной осью параллельно оси *c*, а укорочение оси *b* — сдвигом молекул в этом направлении. Переход от ВР к СР происходит при относительном и непрерывном движении молекул. В. Глазков

7030. Об ориентировке металлических пленок на гранях монокристалла меди (по электронографическим наблюдениям). Хазе (Zur Orientierung von Metallaufdampfschichten auf Kupfereinkristallflächen (nach Beobachtungen mit Elektroneninterferenzen). Haase Oswald), Z. Naturforsch., 1956, 11a, № 10, 862—864 (нем.)

Электролитически отполированные грани {111} монокристалла Cu помещались в электронограф, снабженный приспособлением для катодного распыления. На грани монокристалла Cu распылением наносились пленки Cu, Ag, Au, Pd, Fe и Zn. При этом наблюдалась полная ориентировка пленок на монокристальной поверхности Cu. В случае гранецентрир. решеток металлич. пленка ложится гранью (111) на грань (111) Cu; одновременно наблюдается образование двойников по (111). Объемноцентр. Fe ориентируется гранью (110) на грани (111) Cu так, что $[001]_{Fe}$ параллельна трем равнозначным направлениям $[110]_{Cu}$. В случае Zn грань (0001) растет параллельно плоскости (111) Cu. Наблюдаемые ориентировки могут быть объяснены на основе структурных аналогий. В. Ф.-К.

7031. Определение ориентировки кристаллов в частицах удлиненной формы. Кемпбелл (Determination of the orientation of crystals in elongated particles. Campbell R. B.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 3, 381—382 (англ.)

Предложен метод определения ориентировки отдельных кристаллов в поликристаллич. образце, состоящий в наложении и сравнении оптич. изображения частицы и дифракционной картины и определении угла между осью частицы и полюсами пятен Лауэ, полученных при дифракции электронов. Предложенный метод неприменим для рентгеновских дифракционных исследований. Исследованы частицы γ-Fe_2O_3 размером 1—01 μ, состоящие из кристаллов величиной 50—800 A. Показано, что во всех исследованных образцах большинство кристалликов имеют определенные кристаллографич. ориентировки относительно оси частицы, причем индексы этих ориентировок имеют небольшую величину. По-

...имому, не существует какой-либо одной основной ...ентировки кристалликов относительно частиц по...ошка γ-Fe_2O_3. Результаты работы расходятся с дан...ыми Осмонда (РЖХим, 1955, 11234), обнаружившего ...что направление [111] в кристалликах совпадает с осью ...частицы. Л. Миркин

7032. **Кристаллическая структура упорядоченного сплава Au_4Mn. Ватанабе** (The crystal structure of the ordered alloy Au_4Mn. Watanabe Danjiro), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 7, 483—485 (англ.)

Электронографически найдено, что сплав Au_4Mn, быстро охлажденный после 60-часового отжига при ...50°, имеет тетрагон. структуру с параметрами решетки $a' = \sqrt{5/2}a = 6{,}45$, $c' = c = 4{,}03$ A, где a и c — параметры неупорядоченной структуры, ф. гр. $I4/m$. Положение атомов: Mn в 2(a) 000, Au в 8(h) с x 0,2, y 0,4, z 0, структурный тип Ni_4Mo. П. Крипякевич

7033. **Спектр комбинационного рассеяния молекул кристаллизационной воды в $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ и $SrCl_2 \cdot 6H_2O$. Вейль-Маршан** (Spectre de Raman de l'eau de cristallisation des chlorures de calcium et de strontium hexahydratés. Weil-Marchand Annette), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 14, 1791—1794 (франц.)

Получены спектры комб. расс. различным образом ориентированных монокристаллов $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ и $SrCl_2 \cdot 6H_2O$. Спектры содержат по 4 полосы, отнесенные к колебаниям молекул H_2O. Сопоставление интенсивности этих полос, наблюденной на опыте для трех ориентаций кристаллов, с расчетными данными указывает на существование двух разных семейств молекул H_2O. Можно допустить, что в кристалле $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ одни молекулы H_2O лежат в плоскости, параллельной оси L_4, другие — в плоскости, перпендикулярной оси L_2, причем углы H — O — H равны соответственно 94° и 105°. Данные для $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ лучше, хотя и неполностью, совместимы с другим предположением, согласно которому молекулы H_2O разных семейств наклонены к плоскости, перпендикулярной оси L_4, на углы 38° и 8°, а углы H — O — H равны 132° и 97° соответственно. Я. Бобович

7034. **Спектр комбинационного рассеяния магнезита. Кришнамурти** (Raman spectrum of magnesite. Krishnamurti D.), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, **A43**, № 4, 210—212 (англ.)

Фотографическим методом при возбуждении ртутной линией 4358 A зарегистрирован спектр монокристалла $MgCO_3$. Обнаружены следующие линии (частоты в $см^{-1}$, обозначения в скобках: сл. — слабая, инт. — интенсивная): 212 (сл.), 332 (инт.), 735 (сл.), 1096 (инт.) 1460 (?). Частоты всех линий полученного спектра, особенно связанных с колебаниями решетки, ниже соответствующих частот в спектрах родственных кристаллов кальцита и доломита. Это обстоятельство, очевидно, связано с меньшим размером элементарной ячейки магнезита. Я. Бобович

7035. **Электронномикроскопическое исследование макромолекулярных кристаллов. Уайккофф** (La structure des cristaux macromoléculaires au microscope électronique. Wyckoff Ralph W. G.), Bull. microsc. appl., 1957, **7**, № 1, 1—8 (франц.)

Обзорный доклад во Французском обществе теоретич. и прикладной микроскопии 17 мая 1956 г. Библ. 17 назв.

7036. **Использование самостоятельного электрического разряда в магнитном поле при приготовлении препаратов для электронной микроскопии. Хефер, Мохамед** (Die selbständige elektrische Gasentladung im Magnetfeld als Hilfsmittel der übermikroskopischen Präparationstechnik. Haefer R., Mohamed A. A.), Acta phys. austriaca, 1957, **11**, № 2, 221—231 (нем.)

7037. **Об электронном фотоэмиссионном микроскопе. Игнен** (Sur le microscope électronique a photoémission. Huguenin Eugène-Louis), Ann. phys., 1957, **2**, № 3-4, 214—266 (франц.)

Разбирается принцип действия сконструированного автором электронного микроскопа, в котором изображение металлич. поверхности создается электронами, эмиттированными поверхностью под действием освещения УФ-светом. Исследована структура поверхностей Ni, Ag, Cu, Zn, Au, Pt, сплава Al — Cu. Изучена фотоэлектрич. эмиссия металлич. U. А. Ш.

7038. **Наблюдение кристаллической решетки с помощью электронного микроскопа. Мидзуватари** (電子顕微鏡による結晶格子の直接観察. 水渡英二), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, **12**, № 6, 24—32 (японск.)

Обзор. Библ. 19 назв. А. Ш.

7039. **Связь межмолекулярных и внутримолекулярных колебаний в кристалле. Порфирьева Н. Н.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, **33**, № 1(7), 47—52 (рез. англ.)

Рассмотрена модель молекулярного кристалла с «полужесткими» молекулами. Исследованы условия разделения межмолекулярных и внутримолекулярных колебаний. В качестве примера рассмотрена двумерная решетка симметрии C_{4v}. Резюме автора

7040. **Простая формула для оценки константы Маделунга кристалла типа NaCl. Маккензи** (A simple formula for evaluating the Madelung constant of an NaCl-type crystal. Mackenzie J. K.), Canad. J. Phys., 1957, **35**, № 4, 500—501 (англ.)

Предложен прямой и более простой вывод полученной ранее (РЖХим, 1957, 11126) ф-лы для константы Маделунга кристалла типа NaCl. В. Урбах

7041. **Дефекты кристаллического строения и некоторые свойства металлов и сплавов. Дехтяр И. Я.**, Успехи физ. наук, 1957, **62**, № 2, 99—128

Обзор. Библ. 78 назв. А. Ш.

7042. **Химическая диффузия и диффузия следовых элементов в бинарных сплавах. Клеппа** (Kjemisk diffusjon og spor-element diffusjon on i binaere legeringer. Kleppa O. J.), Tidsskr. kjemi, bergves. og metallurgi, 1957, **17**, № 4, 53—58 (норв.)

Обзор. Библ. 22 назв.

7043. **Определение коэффициентов диффузии серебра и йода в трех модификациях йодида серебра методом гетерогенного изотопного обмена. Иордан, Пошон** (Determination des coefficients de diffusion de l'argent et de l'iode dans les trois modifications de l'iodure d'argent par la methode des échanges isotopiques heterogenes. Jordan P., Pochon M.), Helv. phys. acta., 1957, **30**, № 1, 33—48 (франц.)

При 20—220° исследована кинетика изотопного обмена ионами Ag^+ и J^- между водными р-рами $AgNO_3$ или KJ и различными аллотропич. модификациями твердого AgJ. В случае α = AgJ, устойчивого при 147—550°, подвижность ионов Ag^+ столь велика, что скорость обмена не лимитируется диффузией в твердой фазе. В интервале 157—222° на цилиндрич. образцах найдено $D_{Ag} = 1{,}63 \cdot 10^{-4} \exp(2230/RT)$ $см^2$ $сек^{-1}$. В случае β- и γ-AgJ, устойчивых при т-рах $< 147°$, обмен лимитируется диффузией в твердой фазе. Для β-AgJ $D_{Ag^+} = 0{,}32 \exp(-142\,000/RT)$, для γ-AgJ $D_{Ag^+} = 5 \cdot 10^{-4} \exp(-8500/RT)$. Методом снятия слоев исследована диффузия активных ионов Ag^+ в цилиндры β-AgJ в интервале 20—140°. Результаты определения D_{Ag^+} согласуются с полученными методом

изотопного обмена. Измерена проводимость β-AgJ при 20°. Результат ($5 \cdot 10^{-5}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$) соответствует значению $D = 5,4 \cdot 10^{-10}$ *см*^{2} *сек*$^{-1}$, что согласуется с данными по изотопному обмену для D_{Ag^+}. Для γ-AgJ при 20—140° $D_v— = 10^{-15}$ *см*^{2} *сек*$^{-1}$. Для β-AgJ при 140° $D_v— = 2,2 \cdot 10^{-12}$ *см*^{2} *сек*$^{-1}$. Для α-AgJ в интервале 157—197° $D_v = 4,8 \cdot 10^{-5}$ exp. $(-14500/RT)$ *см*^{2} *сек*$^{-1}$.

А. Хейнман

7044. Самодиффузия в твердом метане. У о (Self-diffusion in solid methane. W a u g h J. S.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 4, 966—967 (англ.)

7045. Влияние чистоты и структуры металла на межкристаллитную диффузию кислорода в железо. С и ф ф е р л е н, Б у р е л ь е (Influence de la pureté et de la structure du métal sur la diffusion intergranulaire de l'oxygène dans le fer. S i f f e r l e n R a y m o n d, B o u r e l i e r C l a u d e), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 24, 2928—2929 (франц.)

7046. Междуузельная диффузия никеля в монокристаллы PbS. Б л у м, К р е г е р (Interstitial diffusion of nickel in PbS single crystals. B l o e m J., K r ö g e r F. A.), Philips Res. Repts, 1957, 12, № 4, 303—308 (англ.; рез. франц., нем.)

7047. Междуузельная диффузия меди в монокристаллы PbS. Б л у м, К р ё г е р (Interstitial diffusion of copper in PbS single crystals. B l o e m J., K r ö g e r F. A.), Philips Res. Repts, 1957, 12, № 4, 281—302 (англ.; рез. франц., нем.)

7048. О термическом расширении твердых тел. Б л э к м а н (On the thermal expansion of solids. B l a c k m a n M.), Proc. Phys. Soc., 1957, B70, № 9, 827—832 (англ.)

7049. Оптические кристаллографические свойства некоторых хемотерапевтических соединений, используемых при лечении туберкулеза. Ш е л л, П о, У и т т (Optical crystallographic properties of some chemotherapeutic compounds used in tuberculosis. S h e l l J o h n W., P o e C h a r l e s F., W i t t N o r m a n F.), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 501—505 (англ.; рез. нем., франц.)

Определены т-ры пл., плотности, мол. рефракция и оптич. свойства кристаллов гидразида изоникотиновой к-ты, дилитурата гидразида изоникотиновой к-ты, 1-изоникотинил-2-бензилиденгидразида, 1-изоникотинил-2-изопропилгидразида, 4-ацетиламинобензальдегидтиосемикарбазона (тибиона) и тибион-*p*-нитрофенилгидразона. Оптич. свойства изученных кристаллов могут служить для их идентификации. Резюме авторов

7050. Инфракрасные спектры кристаллов. Н а к а м о т о (結晶の赤外スペクトルについて. 中本一男), 分光研究, Бунко кэнкю, J. Spectroscop. Soc. Japan, 1957, 5, № 3, 3—13 (японск.)

Обзор. Библ. 24 назв. А. Ш.

7051. Центры окрашивания в кристаллах KCl и KCl с примесью Ag. П о л и т о в Н. Г., Радиотехн. и электроника, 1957, 2, № 3, 291—295

Кристаллы KCl-Ag выращивали из расплава с примесью 0,02—1 мол.% AgCl. Нагревание в парах K при т-рах не более 500° окрашивает кристаллы в желтый цвет и создает четкую полосу поглощения при ~440 *мμ* и весьма слабую *F*-полосу. Последующая рентгенизация создает весьма интенсивную *F*-полосу, заметно усиливает полосу при ~440 *мμ* и окрашивает кристалл в фиолетовый цвет. При различных оптич. воздействиях отношение интенсивностей этих полос сильно изменяется. В кристаллах KCl-Ag, окрашенных в парах K при 600—700°, наблюдается только интенсивная *F*-полоса, а полоса при ~440 *мμ* появляется после γ-облучения. Эта же полоса, но смещенная к ~465 *мμ*, получена в чистых кристаллах KCl путем электролиза при 500° и одновременного освещения видимым светом. Полоса при 440 или 465 *мμ* приписана K-центрам, которые отождествлены с атомами K на дислокациях. Это подтверждается следующими данными: положение K-полосы не зависит от т-ры и близко к положению полосы селективного фотоэффекта с тончайших пленок K; при низких т-рах наибольшей фотоэлектрич. чувствительностью обладают *K*- и R_1-центры. Усиление *K*-полосы в кристаллах KCl-Ag приписано усилению искажения решетки под влиянием примеси Ag.

А. Хейнман

7052. Кинетика образования *F*-центров в кварце. П е й д ж (The kinetics of colour centre formation in quartz. P a i g e E. G. S.), Philos. Mag., 1957, 2, № 19, 864—876 (англ.)

7053. Окраска аметиста. Сообщение 2. Влияние УФ- и γ-лучей на окраску аметиста. Л и ц, М ю н х б е р г (Über die Färbung des Amethyst. 2. Mitt. Die Einwirkung von UV- und γ-Strahlung auf die Färbung von Amethyst. L i e t z J., M ü n c h b e r g W.), Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1957, № 2, 25—33 (нем.)

Длительное облучение уральских (I) и бразильских (II) аметистов различных месторождений полным УФ-излучением Hg-лампы при 20° вызывает ~50%-ное уменьшение коэф. поглощения в максимуме главных полос поглощения при 540 и 360 *мμ*. Дальнейшее полное обесцвечивание достигается нагреванием при 350°. Последующее облучение обесцвеченных образцов γ-лучами Co^{60} восстанавливает центры окраски, обусловливающие главные полосы поглощения. При нагревании до 400—450° образцы I остаются бесцветными, а образцы II окрашиваются в желтые или зеленые цвета. Последующее облучение γ-лучами восстанавливает исходную фиолетовую окраску образцов I и окрашивает образцы II в различные цвета, являющиеся результатом перекрывания восстановленной фиолетовой окраски и неизмененной желтой или зеленой окраски. Некоторые образцы содержат различно окрашенные зоны, которые различно ведут себя при нагревании и облучении. УФ-лучи не действуют на желтую и зеленую окраски, появившиеся после нагревания образцов II. Сделан вывод, что центры фиолетовой окраски не связаны с центрами желтой и зеленой окрасок. В спектрах поглощения различных аметистов, подвергнутых соответствующей оптич. и термич. обработке, обнаружены характерные для дымчатого кварца излом при 652 *мμ* и широкий максимум при 442 *мμ*. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 40449.

А. Хейнман

7054. Выход флуоресценции Ni, Cu, Zn и Pb. П а т р о н и с, Б р е й д е н, У а й л и (Fluorescence yields of Ni, Cu, Zn and Pb. P a t r o n i s E. T., J r, B r a d e n C. H., W y l y L. D.), Phys. Rev., 1957, 105, № 2, 681—682 (англ.)

7055. Кинетика γ-сцинтилляций в кристаллах йодистого натрия, активированного таллием. П л я в и н ь И. К., Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 3, 384—386

С помощью осциллографа исследована форма единичных световых импульсов при возбуждении монокристалла NaJ-Tl γ-лучами в интервале от —150° до +80°. При 20° время нарастания сцинтилляций лежит на пределе разрешения прибора и равно ~$6 \cdot 10^{-8}$ сек. Затухание сцинтилляций при 20° следует экспоненциальному закону с τ $3,0 \cdot 10^{-7}$—$3,5 \cdot 10^{-7}$ сек. При понижении т-ры τ возрастает, ниже 0° появляется 2-я компонента, которая также удлиняется при понижении т-ры, а при т-рах от —120 до —130° появляется 3-я кратковременная компонента с $\tau \approx 10^{-7}$ сек. Из наклона прямых ln $\tau - f(1/T)$ для первых двух компонент найдены энергии активации ε, соответствующие ур-нию $1/\tau = p_0 \exp(-\varepsilon/kT)$: $\varepsilon_1 = 0,15$ *эв*, $\varepsilon_2 = 0,05$

и, т. е. по мере понижения т-ры длительность сцинтилляций определяется все более мелкими уровнями. Из величины площади 1-й полосы поглощения Tl (при 295 *мμ*) в предположении, что поглощение и излучение обусловлены переходом $^1S_0—^3P_1$, вычислено, что $\tau = 4,5\pm0,51\cdot10^{-8}$ сек., в согласии со временем нарастания, но не затухания сцинтилляций. Сделан вывод, что время нарастания связано с излучательным переходом в ионе Tl^+, а затухание — с освобождением электронов (или дырок) с метастабильных уровней или уровней захвата. При возбуждении искрой в полосе Tl (295 *мμ*) время затухания такое же, как для γ-сцинтилляций, что приписано наличию промежуточных процессов между возбуждением и излучением типа реионизации (РЖХим, 1956, 71002). А. Хейнман

7056. **Спектры комбинационного рассеяния кристаллов, содержащих сложные ионы. Стеханов А. И.**, Оптика и спектроскопия, 1957, **3**, № 2, 143—157

Изучались спектры комб. расс. кристаллов $CaCO_3$ и $BaSO_4$. Установлено, что спектры рассеяния кальцита и барита гораздо сложнее, чем до сих пор считалось. Полученные спектры содержат большое число комбинационных линий и характерный сплошной спектр, на фоне которого проявляются широкие максимумы интенсивности. Показано, что только интенсивные линии образуют спектр рассеяния первого порядка. Большое число слабых линий и максимумов интенсивности сплошного спектра следует относить к спектру рассеяния второго порядка. Дается объяснение своеобразному виду спектра рассеяния второго порядка кристаллов, содержащих сложные атомные группы. Резюме автора

7057. **Электролюминесценция ZnS при высоких частотах. Харман, Рейболд** (High-frequency-induced electroluminescence in ZnS. Harman G. G., Raybold R. L.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 6, 1498—1499 (англ.)

Измерено пороговое напряжение V_0 электролюминесценции монокристаллов ZnS при частотах ν 1 *гц* — 370 *Мгц*. При низких ν V_0 приближается к V_0 при постоянном поле и только при ν $10^5—10^6$ *гц* обнаруживаются релаксационные процессы электролюминесценции. Зависимость усредненной по времени интенсивности электролюминесценции (*I*) от напряжения *V* при высоких ν в широком интервале (~4 порядка) *I* описывается ф-лой $I = A(V - V_0)B$, где *A* и *B* — постоянные. Б. Гугель

7058. **Фотопроводимость KBr и KJ, содержащих F-центры. Инчауспе** (Photoconduction in KBr and KI containing F centers. Inchauspé Nicolas), Phys. Rev., 1957, **106**, № 5, 898—903 (англ.)

7059. **Об оптической сенсибилизации фотопроводящих солей свинца. Швецов** (Sur la sensibilisation optique des photoconducteurs de la famille des sels de plomb. Schwetzoff Vladimir), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 2, 149—152 (франц.)

Подтверждено наличие эффекта оптич. сенсибилизации (Chasmar R. P., Gibson A. F., Proc. Phys. Soc., 1951, B64, 595) у PbS, PbSe и PbTe и количественно изучен этот эффект у PbSe при 77° K. Из резюме автора

7060. **Фотопроводимость селенида свинца. Теория зависимости чувствительности от толщины слоя и коэффициента поглощения. Хамфри, Петриц** (Photoconductivity in lead selenide: theory of the dependence of sensitivity on film thickness and absorption coefficients. Humphrey James N., Petritz Richard L.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 4, 1192—1197 (англ.)

7061. **Некоторые задачи дальнейшего развития учения о полупроводниках. Иоффе А. Ф.**, Ж. техн. физики, 1957, **27**, № 6, 1153—1160

7062. **Теллурид цинка как полупроводник. Горак, Маховец, Косек** (Tellurid zinečnatý jako polovodič. Horák Jaromír, Machovec Mojmír, Kosek František), Českosl. časop. fys., 1957, **7**, № 4, 361—368 (чешск.)

7063. **Законы действия масс для реакций между свободными носителями и примесями в полупроводниках, с учетом спина электронов. Роз** (The mass action laws for the reactions between free carries and impurities in semiconductors considering the electron spin. Rose F. W. G.), Proc. Phys. Soc., 1957, **B 70**, № 8, 801—803 (англ.)

7064. **Электропроводность и диэлектрическая проницаемость смесей. Врис** (The electrical conductivity and permittivity of mixtures by C. A. R. Pearce. Correspondence. Vries D. A., de, Auther's reply), Brit. J. Appl. Phys., 1957, **8**, № 7, 301—302 (англ.)

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1956, 42469. А. Ш.

7065. **Электропроводность SiC. Феттерли** (Electrical conduction in silicon carbide. Fetterley G. H.), J. Electrochem., Soc., 1957, **104**, № 5, 322—327 (англ.)

Обзор. Библ. 21 назв. А. Хейнман

7066. **Влияние давления на электрическое сопротивление рубидия. Дагдейл, Халберт** (The effect of pressure on the electrical resistance of rubidium. Dugdale J. S., Hulbert J. A.), Canad. J. Phys., 1957, **35**, № 6, 720—729 (англ.)

7067. **Сверхпроводимость рения, рутения и осмия. Халм, Гудман** (Superconducting properties of rhenium, ruthenium, and osmium. Hulm J. K., Goodman B. B.), Phys. Rev., 1957, **106**, № 4, 659—671 (англ.)

7068. **Физические свойства Ti. II. Постоянная Холла и сопротивление. Сковил** (Physical properties or titanium. II. The Hall coefficient and resistivity. Scovil Georgiana W.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 10, 1196—1198 (англ.)

Постоянная Холла *R* низкотемпературной гексагон. α-фазы Ti чистотой 99,99 % измерена в интервале 350—1100° K. *R* равна — $2\cdot10^{-11}$ *м³/к* вблизи комнатной т-ры, изменяет знак при (675±30)° K и возрастает до $+3,5\cdot10^{-11}$ *м³/к* при 1100°. Сопротивление равно $48\cdot10^{-6}$ *ом см* при 350° K и возрастает до максимума $1,76\cdot10^{-6}$ *ом см* при 1155° (т-ра перехода гексагон. фазы с объемноцентрир. куб.). Часть I см. Michels W., Wilford S., J. appl. Phys., 1949, **20**, 1223 А. Хейнман

7069. **Изучение электропроводности различных модификаций CuJ. Вейсс** (Untersuchungen über die electrische Leitfähigkeit der verschiedenen CuJ — Modifikationen. Weiss K.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **12**, № 1-2, 68—76 (нем.)

7070. **Пьезосвойства сегнетокерамики из титаната бария с некоторыми добавками. Богданов С. В.**, Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, **21**, № 3, 390—393

Титанат бария с некоторыми добавками, такими, как SnO_2 или твердые р-ры, содержащие станнат бария, имеет уменьшенные по сравнению с $BaTiO_3$ точку Кюри, спонтанную поляризацию и коэрцитивную силу и увеличенные модуль гибкости и коэф. Пуассона, а это в свою очередь облегчает реориентацию доменов механич. напряжением. Из резюме автор

7071. **Магнитная восприимчивость иттербия от 1,3 до 300° K. Лок** (The magnetic susceptibility of ytterbium from 1.3° K to 300° K. Lock J. M.), Proc. Phys. Soc., 1957, **B70**, № 5, 476—480 (англ.)

Измерена магнитная восприимчивость χ_{Yb} металлич. Yb при комнатной т-ре и в интервале 1,3—80° K. Разность между восприимчивостями Yb и La (у последнего

f-оболочка замкнута, в остальном же электронная структура близка к структуре Yb) должна характеризовать ту часть χ_{Yb}, которая обусловлена магнитными моментами незаполненной f-оболочки Yb. Малость $\chi_{Yb}-\chi_{La}$ указывает на то, что большая часть атомов Yb находится в ^1S-состоянии с полностью заполненными f-оболочками и только ~ 1 атом из 260 находится в $^2F_{7/2}$-состоянии с 13 $4f$-электронами. Зависимость магнитного момента Yb от т-ры и поля вблизи насыщения подтверждает сделанный вывод. Вплоть до 1,24°K сверхпроводимость отсутствует. Ш. Коган

7072. Магнитная восприимчивость кремния и интерметаллических соединений. Буш, Керн (Die magnetische Suszeptibilität von Silizium und intermetallischen Verbindungen. Busch G., Kern R.), Helv. phys. acta, 1956, **29**, № 3, 189—191 (нем.)

Исследовалась магнитная восприимчивость полупроводников Si, Ga, GaP, GaAs, GaSb, InSb, $In_{0,2}As_{0,8}$, InAs (имеющих структуру алмаза) в интервале т-р от 60° K до соответствующей точки плавления. Обнаружено возрастание диамагнитной восприимчивости. Приводится расчет атомной восприимчивости χ_A ряда полупроводников по ур-нию $\chi_A = \chi(\text{ион.}) + \chi(\text{вал.})$ (где χ (ион.) — восприимчивость ионов, χ (вал.) — восприимчивость валентных электронов) на основании данных Клемма для χ (ион.) (Klemm W., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1942, **250**, 223) и вычисленных по ф-ле Ланжевена $\chi(\text{вал.}) = -2{,}832\cdot 10^{10}\Sigma r_i^2$, где r_i — радиусы электронных оболочек. Вычисленные значения χ_A сопоставляются с эксперим. значениями. Авторы приходят к выводу, что у Si и Ge валентные электроны не участвуют в магнетизме этих в-в. Я. Дорфман

7073. Новое во влиянии кислорода на парамагнитный резонанс в угле. Иберсфельд, Эрб (Un nouvel effet de l'oxygène sur la résonance paramagnétique des charbons. Uebersfeld Jean, Erb Edmond), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 4, 363—365 (франц.)

Методом парамагнитного резонанса изучена конц-ия γ парамагнитных центров в угле, полученном обугливанием сахара, в зависимости от давления кислорода p. Для образцов, обугленных при т-ре $t < 600°$, кривая $\gamma - p$ имеет максимум при некотором давлении p_m. С повышением т-ры обжига значение p_m быстро уменьшается: для $t = 500°$ $p_m = 150$ *мм* рт. ст., а при $t \geqslant 600°$ $p_m \leqslant 0{,}5$ *мм* рт. ст. Авторы объясняют результаты опыта, считая, что под влиянием кислорода возможно: 1) исчезновение или 2) возникновение свободных радикалов (парамагнитных центров). Тогда давление p_m, при котором γ имеет максим. значение, зависит от констант равновесия K процессов 1 и 2: $p_m = (K_1 \cdot K_2)^{-1/2}$. Изменение p_m с т-рой обжига показывает, что от этой т-ры зависят значения K_1 и K_2. К. Валиев

7074. Магнитные уровни энергии электронов в металлах. Брейлсфорд (The magnetic energy levels of electrons in metals. Brailsford A. D.), Proc. Phys. Soc., 1957, **A70**, № 4, 275—287 (англ.)

Магнитные уровни энергии электрона в периодич. поле кристаллич. решетки исследованы на простой модели, которая содержит как замкнутые, так и открытые энергетич. поверхности. Показано, что если кривые постоянной энергии в плоскости, нормальной к полю, являются замкнутыми, уровни энергии подчиняются квазиклассич. правилам квантования, причем почти во всех случаях уширение этих уровней оказывается ничтожным по сравнению с расстоянием между ними. Если же кривые постоянной энергии являются открытыми, уровни в присутствии магнитного поля образуют непрерывный спектр. Ш. Коган

7075. Оксидные материалы для постоянных магнитов, содержащие двухзарядные ионы металлов. I. Ван-Эйтерт, Рид, Шнетлер. II. Ван-Эйтерт, Суэйнкемп (Permanent magnet oxides containing divalent metal ions. I. Van Uitert L. G., Read M. H., Schnettler F. J., II. Van Uitert L. C., Swanekamp F. W.), J. Appl. Phys., 1957, 28, № 2, 280—281; № 4, 482—485 (англ.)

См. РЖФиз, 1957, 25615; 1958, 1176

7076. Рост кристаллов германия из газовой фазы при термическом разложении GeH_4. Дейвис, Ливер (Vapor phase crystal growth of germanium from thermally decomposed germane. Davis M., Lever R. F.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 7, 835—836 (англ.)

Изучалась возможность получения ориентированного плоского монокристаллич. нарастания Ge с примесью акцепторных или донорных элементов на Ge-субстратах с целью получения $p - n$-переходов. Тщательно отшлифованные и протравленные образцы нагревались 1 час выше 800° при давл. 10^{-6} *мм* рт. ст., затем подвергались воздействию GeH_4. Ориентированный рост наблюдался при всех т-рах и при давлении GeH_4 ниже 10 *мм* рт. ст. При более высоких давлениях возникало дезориентированное нарастание. Отмечены следующие 4 типа нарастания (первые два — ориентированные, вторые два — неориентированные): 1) рост субиндивидов, ограниченных {111}, на поверхности (111); 2) рост субиндивидов, ограниченных {110}, на поверхности, близкой в (110); 3) рост усиков; 4) аномальный рост в форме остроконечной башенки. Условия для получения $p - n$-переходов не найдены. З. Ф.

7077. Синтез монокристаллов бромеллита методом Вернея. Барта, Бауер (Synthese von Bromelliteinkristallen nach der Verneuilschen Methode. Barta Č., Bauer J.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 3, 1049—1050 (нем.; рез. русск.); Chem. listy, 1957, **51**, 158—159 (чешск.)

При синтезе монокристаллов редкого минерала бромеллита BeO в качестве исходного материала использован спектрально чистый Be, зерна которого имели величину 0,2 μ. Методом Вернея были получены монокристаллы максим. величины 5 *мм*. Б. Т.

7078. Получение монокристаллов B-флогопита и F-флогопита методом Киропулоса. Даймон, Симидзу, Андо, Касуя (引上法によるホウ素金雲母およびフッ素金雲母單結晶製造の試み. 大門信利, 清水定彥, 安藤直彥, 粕谷和夫), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 11, 1335—1337 (японск.)

7079. Рост монокристаллов некоторых искусственных минералов из растворов. Кирияма (溶液より人工鑛物單結晶の生成. 桐山良一), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 11, 1231—1235 (японск.)

7080. О механизме возникновения текстур в слоях, конденсированных на нейтральной подложке. Румш М. А., Зимкина Т. М., Изв. АН СССР, сер. физ., 1956, **20**, № 7, 827—829

Обсуждается механизм возникновения текстур в слоях, конденсированных на нейтр. подложке. Авторы считают, что в-во, приносимое мол. пучком, полностью не усваивается поверхностью, а частично отражается ею. Преимущественная ориентировка создается за счет развития кристаллов с быстрорастущими гранями, которые ориентированы перпендикулярно к мол. пучку. Текстура роста возникает, по мнению авторов, вследствие дендритного разрастания избранных ори-

ентировок. Предложенный механизм возникновения текстур роста такого типа позволяет объяснить ряд эксперим. данных. В. Франк-Каменецкий

7081. **Дальнейшее изучение анизотропии растворения и формы «тел растворения» тетраэдрических, гексагональных и ромбоэдрических кристаллов. Ямамото** (正方，六方および三方結晶の溶解異方性と蝕體の形狀について. 山本美喜雄), 日本金屬學會誌, Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1956, **20**, № 7, 396—400 (японск. рез. англ.)

Выведены ф-лы анизотропии скорости растворения и радиуса-вектора для сферич. кристаллов тетрагон., гексагон. и ромбоэдрич. симметрии. См. также РЖХим, 1956, 53834. Э. Гилинская

7082. **«Принцип переноса» и общая теория оптических свойств поглощающих кристаллов. Федоров Ф. И.,** Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 6, 807—808

Отмечается неосновательность «принципа переноса», согласно которому все соотношения оптики прозрачных кристаллов могут быть перенесены на случай поглощающих сред (в том числе для монокл. и трикл. кристаллов) при условии, что соответствующие величины принимают комплексные значения. Приведенные расчеты показывают, что тензор диэлектрич. проницаемости в общем случае не имеет трех линейно независимых собственных векторов, даже комплексных, и, следовательно, теория, основанная на «принципе переноса», не может быть применена к целому ряду непрозрачных кристаллов, для которых тензор не приводим к диагональному виду. Общая теория оптич. свойств поглощающих кристаллов может быть, по мнению автора, построена в простой форме на инвариантной основе (Федоров Ф. И. Диссертация. ГОИ, 1954). С. Бацанов

7083. **О мицеллярной структуре углей. Брюссе, Ле-Ра** (Sur la structure micellaire des charbons. Brusset Henry, Le Rat Bernard), C. r. Acad. sci., 1954, 238, № 26, 2533—2534 (франц.)

7084 К. **Рост кристаллов. Доклады на 1-ом совещании по росту кристаллов, 5—10 марта 1956 г.** Сост.: **Желудев И. С., Шувалов Л. А.** М., АН СССР, 1957, 375 стр., илл., 21 р. 40 к.

См. также: Рентгеногр. исслед. 6901, 6902, 6932, 7119, 7361, 10172—10174. Фазовые превращения, полиморфизм 7126, 7143, 7160. Магнитные св-ва 6912. Спектры и др. оптич. св-ва 6911, 6917, 6931, 6933, 6941, 6942, 6953, 6954, 6972, 6974, 10157

ЖИДКОСТИ. АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор *А. Б. Алмазов*

7085. **Рассеяние нейтральных частиц большой скорости. VII. Ксенон—ксенон. Амдур, Мейсон** (Scattering of high velocity neutral particles. VII. Xenon — xenon. Amdur I., Mason E. A.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 4, 624—625 (англ.)

Продолжение серий статей (часть VI, РЖХим, 1956, 40275) по определению потенциалов взаимодействия отдельных атомов газов по рассеянию атомов газа повышенной энергии на атомах того же газа, имеющего комнатную т-ру. Установка и метод расчета описаны ранее (РЖХим, 1956, 49795). Применялись широкий и узкий детекторы с размерами отверстия 13,4 и 0,96 *мм*. Приведены опытные данные полных сечений соударения и ур-ния кривых, аппроксимирующие эти данные. Из данных широкого и узкого детектора определены потенциалы взаимодействия двух атомов Xe. За истинный потенциал взята средняя кривая вида $V(r) = 1{,}13 \cdot 10^{-8}/r^{7{,}97}$ *эрг* (3,01A $< r <$ 3,60A). Значения сечений, вычисленные согласно этому выражению потенциала, расходятся с опытом на 4,1%. Сравнение этого выражения для потенциала с выражениями других авторов показывает, что сведения об энергии взаимодействия на малых расстояниях находятся в разумном согласии со взаимодействием на больших расстояниях. С. Шушурин

7086. **Феноменологическая теория молекулярного поглощения и дисперсии звука в жидкостях и соотношение между временами релаксации внутренней энергии и внутренней теплоемкости. Номото** (Phenomonological theory of the molecular absorption and dispersion of sound in fluids and the relation between the relaxation time of the internal energy and the relaxation time of the internal specific heat. Nomoto Otohiko), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 1, 85—99 (англ.)

Выводятся ф-лы для дисперсии и поглощения звука в газах и жидкостях на основе сдвига фаз между колебаниями давления и плотности в звуковой волне. Исследуется связь между временем релаксации внутренней энергии τ и временем релаксации внутренней теплоемкости β. Проведено сравнение с временами релаксации в теориях Кнезера и Герцфельда. Получены ф-лы для дисперсии и поглощения. Приведена классификация акустич. релаксационных теорий с указанием литературы. Библ. более 100 назв. А. Сенкевич

7087. **Поглощение ультрафиолетового излучения водой. Грудинкина Н. П.,** Оптика и спектроскопия, 1956, **1**, № 5, 658—662

Исследован УФ-спектр поглощения воды различной степени очистки. Работа велась на спектрофотометре СФ-4, использовались кюветы толщиной ~ 2 *см*. В отличие от воды, содержащей загрязнения, трижды перегнанная в кварцевой посуде вода с уд. электропроводностью 0,9—1,1$\cdot 10^{-6}$ $ом^{-1}см^{-1}$ и плотным остатком $<$0,005 *мг/л* не обладает избирательным поглощением в области до 230 *мμ*. Предложен способ определения чистоты воды с помощью УФ-спектрофотометрии. М. Буланин

7088. **К вопросу о состоянии равновесия в He II. Клозе** (Zur Frage des Gleichgewichtszustandes in He II. Klose Wolfgang), Z. Naturforsch., 1957, **12a**, № 4, 347—348 (нем.)

7089. **Ультразвуковой анализ процессов молекулярной релаксации в жидкостях. Дейвис, Лам** (Ultrasonic analysis of molecular relaxation processes in liquids. Davies R. O., Lamb J.), Quart. Revs London Chem. Soc., 1957, **11**, № 2, 134—161 (англ.)

Обзор. Библ. 30 назв.

7090. **Изучение структуры поверхности жидкости методом отражения света. Кизель В. А., Степанов А. Ф.,** Тр. Среднеаз. ун-та, 1957, вып. 91, 43—55

См. РЖХим, 1954, 46180.

7091. **Скорость ультразвука во фракциях минеральных масел. Корнелиссен, Ватерман** (Ultrasonic sound velocity in straight run mineral oil fractions. Cornelissen J., Waterman H. I.), Fuel, 1957, **36**, № 3, 340—343 (англ.)

Составлена номограмма для определения скорости ультразвука во фракциях различных нефтей по плотности и показателю преломления. См. также РЖХим, 1957, 60038. В. Анзигитов

7092. **Длина свободного пробега в жидкостях в связи со скоростью звука. Номото** (Intermolecular free lenght in liquids in relation to sound velocity. Nomoto Otohiko), J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, № 6, 739 (англ.)

Автор считает, что расхождение эксперим. величины K в ур-нии $VL\rho^{1/2} = K$ (РЖХим, 1955, 31169) с теоретич. оценками Вада связано с использованием дырочной теории Эйринга (Kincaid J. F., Eyring H., J. Chem. Phys., 1938, 6, 620). Показано, что если исходить из ур-ния Тонкса (Toncks L., Phys. Rev., 1936, 50, 955) и из соотношения для скорости звука, выведенного из этого ур-ния (РЖХим, 1956, 3307), то в приблизительном согласии с наблюдениями получается $KT^{-1/2} = 45$. В. Анзигитов

7093. **Изотопный эффект в сжимаемости и ассоциации дейтероспиртов.** Рабинович И. Б., Голов В. Г., Ефимова Н. А., Рустамов С. М., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 3, 590—593

Изучены скорость ультразвука и плотность в интервале т-р от 10° до 60—80° ряда обычных и дейтерозамещ. спиртов и D_2O. Криоскопич. путем измерены осмотич. коэффициенты указанных спиртов в бензольных р-рах. Сделаны следующие выводы: дейтероспирты ассоциированы посредством водородных связей в большей мере, чем их водородные аналоги; сжатие спиртов происходит в основном по ван-дер-ваальсовым связям; сжимаемость дейтероспиртов больше по сравнению с обычными; изотопный эффект составляет 1—2% и с повышением т-ры падает; D_2O по сравнению с H_2O в большей степени ассоциирована посредством водородных связей и в меньшей — ван-дер-ваальсовыми связями. И. Кувшинников

7094. **Дискуссия по статье: Павловский «Некоторые замечания о различных вопросах реологии».** Шульц-Грунов (Zuschrift zu J. Pawlowski «Einige Bemerkungen su verschiedenen Fragen der Rheologie». Schultz-Grunow F.), Koloid-Z., 1957, 153, № 1, 35 (нем.)

Дискуссионная статья. К РЖХим, 1956, 18668.

7095. **Влияние кремнеземистого модуля на скорость ультразвука в стеклах системы Na_2O — SiO_2.** Гладков А. А., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 5, 1002—1006 (рез.)

См. РЖХим, 1957, 65622. А. Алмазов

См. также: Термодинамика 7109, 7117. Межмол. взаимодействие 6926, 6942, 6959—6967, 6974, 6977—6979. Строение и физ. характеристики 6955. Др. вопр. 6851, 6852

РАДИОХИМИЯ. ИЗОТОПЫ

Редакторы *В. И. Левин, В. В. Лосев, Г. А. Соколик*

7096. **Теоретические рассуждения о возможности применения нового метода разделения смесей и изотопов.** Витковский (Theoretical considerations on the possibility of a new method for separating mixtures and isotopes. Witkowski A.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl 3, 5, № 1, 75—78 (англ.; рез. русск.)

Рассматривается метод разделения смеси, основанный на сочетании термодиффузии (Т) и дистилляции (Д). Установка состоит из двух вертикальных пластин, одна из которых имеет т-ру конденсации пара, другая— более высокую т-ру. Жидкость испаряется из нижнего резервуара и конденсируется в верхнем. Наличие градиента т-ры вызывает Т, а присутствие жидкой пленки на холодной пластинке — Д. Выводится ур-ние процесса. Комбинированный метод разделения значительно эффективнее Т и Д в отдельности. И. Кувшинников

7097. **Получение окиси дейтерия и определение ее плотности.** Шатенштейн А. И., Якименко Л. М., Калиначенко В. Р., Яковлева Е. А., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 5, 985—994

Сконструирована установка для получения D_2O и приготовлены препараты окиси дейтерия высокой степени изотопной чистоты. Измерена плотность D_2O при т-рах 25, 30, 40 и 50°. Резюме авторов

7098. **Абсолютный выход Cs^{137} при делении U^{235} и Pu^{239} на быстрых нейтронах.** Кафалас, Кроутамел (The absolute yield of Cs^{137} in fast-neutron fission of U^{235} and Pu^{239}. Kafalas P., Crouthamel C. E.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 4, № 5-6, 239—244 (англ.)

Из облученных проб U^{235} и Pu^{239} Cs^{137} выделяли осаждением $CsClO_4$, который очищали от примесей осаждением гидратированной окиси Fe. Число делений определяли абс. счетом осколков деления. Выходы Cs^{137} равны: 6,87% для U^{235} и 7,45% для Pu^{239} (принимая $T_{1/2}$ для Cs^{137} равным 32,6 года). В. Левин

7099. **Исследование α-излучения Ra^{228} (MsTh 1).** Фетер, Миллер, Пит (Search for a rare α-emission in ^{228}Ra (MsTh 1). Feather N., Miller N., Peat S. W.), Proc. Phys. Soc., 1957, A 70, № 6, 478—480 (англ.)

Изучалась возможность α/β-разветвления у изотопа Ra^{228} по приведенной схеме.

$$Em^{224} \xleftarrow{\alpha} Ra^{228} \xrightarrow{\beta} Ac^{228} \xrightarrow{\beta} RaTh \xrightarrow{\alpha} Ra^{224}\ (Thx)$$
$$Ra^{228} \xrightarrow{\beta} Fr^{224} \xrightarrow{\beta} Ra^{224}$$

2 *мкюри* Ra^{228} выдерживались в течение 2 недель для достижения радиоактивного равновесия (предполагаемого). Эманацию выделяли из р-ра пропусканием азота и охлаждением тока газов жидким O_2. После 14-дневной выдержки активный осадок растворяли в HNO_3. Em^{222}, получающаяся при распаде Ra^{226} (примесь к Ra^{228}), была удалена упариванием р-ра досуха. Затем на носителях (нитрат Ba и перхлорат Cs) были выделены фракции предполагаемых Ra^{224} и Fr^{224} и проанализированы методом толстослойных эмульсий. В Cs-фракции не было обнаружено активности, превышающей фон; очень слабая активность, близкая к фону, отмечена в Ba-фракции. Полученные результаты дают возможность оценить верхний предел отношения α/β при распаде Ra^{228}. Для периодов полураспада Em^{224} от 6 мин. до 200 час. это отношение составляет $2\cdot10^{-8}$—$3\cdot10^{-9}$. Б. Сударинов

7100. **Концентрирование изотопов Rb электромиграцией в расплаве $NaNO_3$.** Мангало, Арникар, Шемла (Concentration des isotopes du rubidium par électromigration dans NO_3Na fondu. Mangalo Chawki, Arnikar Harirao Jeevan, Chemla Marius), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 23, 2796—2798 (франц.)

Исследована электромиграция изотопов рубидия (Rb^{85} и Rb^{87}) в асбестовой пластине, пропитанной расплавом $NaNO_3$. Электрофорез вели при 350° под напряжением 600 *в* на 66 *см* в течение 2,5 час. Распределение Rb по длине пластины определено радиометрически при помощи индикатора Rb^{86}. Отношение $Rb^{85}:Rb^{87}$ определяли масс-спектрометрически. В начале зоны рубидия отношение $Rb^{85}:Rb^{87} = 2,40$, в конце — $Rb^{85}:Rb^{87} = 3,00$, что соответствует расстоянию между центрами областей Rb^{85} и Rb^{87}, равному 0,5 *мм*. Отсюда относительная разница в подвижностях $\Delta V/V = 0,00117$, а массовый эффект $\mu = (\Delta v/v):(\Delta M/M) = 0,05$. Эта величина μ меньше, чем в случае изотопов Li ($\mu_{Li} = 0,19$) (РЖХим, 1956, 64418) и Na ($\mu_{Na} = 0,10$) (РЖХим, 1956, 46288). Б. Сударинов

7101. **Изготовление тонкослойных препаратов плутония сорбционным методом.** Эль-Гебели, Сиккеланн (Preparation of infinitely thin plutonium sources by adsorption. El Guebely M. A., Sikkeland T.), Acta chem. scand., 1957, 11, 3, 473—478 (англ.)

Описан метод изготовления тонкослойных α-источников сорбцией Pu^{239} и U^{233} из их солянокислых р-ров на поверхностях стекла, Al и Pt. Лучшими материалами для подложки оказались стекло и Al; сорбция возрастает с уменьшением кислотности, что объясняется образованием радиоколлоидов. Проведены радиографич. исследования полученных активных поверхностей. Уменьшение длины пробега α-частиц, наблюдавшееся в препаратах с Pt-подложкой, объясняется частичным проникновением Pu в материал подложки, либо рассеянием α-частиц на Pt. Отмечена сегрегация атомов Pu на поверхности. Б. Судариков

7102. **Определение активности Sr^{90} в воде путем обогащения методом ионного обмена.** Стэнли, Кругер (Determination of Sr^{90} activity in water by ion-exchange concentration. Stanley Charles W., Kruger Paul), Nucleonics, 1956, 14, № 11, 114, 116—118 (англ.)

Изучена пригодность метода ионного обмена для обогащения Sr^{90}. Для выяснения условий отделения Y^{90} от Sr^{90} получена кривая зависимости между объемом элюата и его активностью. При использовании ионита дауэкс-50 и элюирования 5%-ным р-ром цитрата аммония (pH 3,8) для полного отделения достаточно 200 *мл* элюента. Изучены условия адсорбции Sr^{90} при пропускании через колонку дауэкс-50 воды. При пропускании 400 *мл* воды на колонке удерживается 100±5% Sr^{90}. При анализе дождевой воды (Питсбург) пробу воды (40,5 *л*) пропускали через колонку дауэкс-50 при pH 7. Sr^{90} вымывали р-ром цитрата аммония при pH 6,0 и очищали радиохим. методом. Y^{90} выделяли после установления равновесия. Т. Леви

7103. **Измерение концентрации радиоэлементов в ограниченной зоне протяженной среды.** Кадомцева (La mesure de la concentration en radioéléments d'une zone localisée d'un milieu étendu. Kadomtzeff Irène), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 7-8, 501—513 (франц.)

Исследовано влияние различных факторов на эффективность измерения γ-активности по длине протяженного радиоактивного источника. При помощи Pb-экрана со щелью выделяют узкий пучок γ-лучей, излучаемых данной зоной источника. Для максим. устранения искажающих боковых и рассеянных лучей необходимо: применять для регистрации излучения люминесцентный счетчик (NaJ(Tl)); пользоваться экраном из двух и более слоев Pb с промежутками — ловушками рассеянных лучей; регистрировать излучение только в узком интервале энергий, применяя амплитудную дискриминацию. Точность измерений падает с увеличением энергии γ-излучения. В. Левин

7104. **Применение радиоактивного фосфора при изучении обменных реакций между поглощенными фосфат-ионами и ферроцианид-ионами.** Иванов С. Н., Почвоведение, 1957, № 7, 31—37 (рез. англ.)

Применяя KH_2PO_4, меченный P^{32}, показана возможность определения роли несиликатных Fe и Al в почвах в поглощении фосфат-ионов. Меченый фосфат, предварительно адсорбированный на образце почвы, десорбировали ионами $Fe(CN)_6^{4-}$, преимущественно адсорбирующимися на соединениях Fe. Приведены результаты исследования этим методом различных почв. В. Левин

7105. **Изотопный обмен и перестройка поверхности металлов в растворах электролитов.** Камерини, Данон, Малаголовкин (Échange isotopique et évolution des surfaces métalliques dans des solutions électrolytiques. Camerini U., Danon J., Malagolowkin M.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, 54, № 7-8, 527—532 (франц.)

На поверхности металлич. пластинок получали слой ThC(Bi) погружением в р-р, содержащий ThC и ионы изучаемого металла. Путем измерения распределения пробегов α-частиц ThC′ в фотоэмульсии при радиографировании образцов определяли глубину проникновения радиоизотопа внутрь металла. По мнению авторов, это проникновение обусловлено перестройкой поверхностных слоев металла, находящегося в контакте с р-ром своих ионов. Для Zn, Bi, Pb и Cd такая перестройка интенсивнее, чем для Cu, Ni и Mn. В. Левин

См. также: Радиоактивн. св-ва 6855. Изотопные эффекты 6874, 6875, 6891, 7093, 7187, 7215, 7805. Изотопный обмен 7043, 7186, 7201. Применения в исслед.: кинетики и механизма р-ций 7185, 7191, 7197, 7269, 7270, 7809, 7811, 7819, 7823, 7826; строения хим. соединений 6926, 6929, 6936, 6937; в биохимии: C^{14} 2847Бх, 3058Бх, 3090Бх, 3151Бх, 3176Бх, 3195Бх, 3444Бх, 3448Бх, 3450Бх, 3460Бх, 3461Бх, 3498Бх; P^{32} 2742Бх, 3065Бх, 3082Бх, 3446Бх; S^{35} 2848Бх, 2875Бх, 3007Бх, 3209Бх, 3486Бх, 3547Бх, K^{42} 3539Бх; J^{131} 3039Бх, 3040Бх, 3045Бх, 3046Бх, 3053Бх, 3056Бх; общие вопросы 2803Бх, 2804Бх, 3010Бх, 3398Бх, 3422Бх, 3453Бх, 3524Бх, 3581Бх, 3583Бх, 3584Бх; в пром-сти 8207; в аналитич. химии 7509, 7592, 7636, 7637, 7661. Хим. технол. вопр. ядерной техники 8564, 8565, 8569, 8570. Изотопы в геохимии 7435, 7484. Повышение каталитич. активности γ-излучением Co^{60} 7247

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редактор *В. А. Соколов*

7106. **Термодинамика необратимых процессов.** Оно (不可逆現象の熱力學. 小野周), 科學, Кагаку, 1956, 26, № 12, 605—609 (японск.)

7107. **Термодинамика упругих твердых тел. Основные формулы.** Дин Цюань-у, Ли (Thermodynamics for elastic solids. General formulation. Ting Tsuan wu, Li James C. M.), Phys. Rev., 1957, 106, № 6, 1165—1167 (англ.)

Сформулированы соотношения, определяющие частные производные от напряжения и деформации по т-ре. Последние позволяют дать полную совокупность термодинамич. зависимостей, включая первые производные, для упругих тел. Приведены таблицы частных производных от термодинамич. функции для изотермич. или адиабатич. процессов. Вычислено соотношение между теплоемкостями при постоянном напряжении и постоянной деформации. Л. Гинзбург

7108. **Вывод уравнения энтропии из качественного определения.** Танака (Derivation of equation of entropy from qualitative definition. Tanaka Kusuyata), Proc. 4th Japan Nat. Congr. Appl. Mech. 1954. Tokio, 1955, 325—328 (англ.)

Исходя из качеств. определения, что увеличение энтропии в изолированной системе (ΔH) является степенью необратимости при изменении состояния системы, автор выводит ур-ния энтропии. Отмечается различие между ΔH и энтропией в-ва ΔS и указаны условия, при которых может применяться ур-ние $dS = (dU + pdv)/T$. В частности, смешение двух идеальных

газов, имеющих одинаковые давление и т-ру, происходит необратимо и $dH > 0$, но $\Sigma dS = 0$. В этом случае $dH = \Sigma dS + dB$, где dB — увеличение энтропии, обусловленное диффузией и хим. р-цией.

А. Золотаревский

7109. Вычисление неизвестных термических данных с помощью расширенного принципа соответственных состояний. **Ридель** (Die Berechnung unbekannter thermischen Daten mit Hilfe des erweiterten Korrespondenzprinzips. Riedel L.), Kältetechnik, 1957, 9, № 5, 127—134 (нем.; рез. англ., франц.)

См. РЖХим, 1956, 38963, 46251, 64397, 67784, 71055; 1957, 22273; 1958, 287.

7110. Отнесение частот симметричных колебаний. **Хан** (Correlation of symmetrical vibration frequencies. Hahn Harold T.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 921 (англ.)

Как было показано ранее (Bigeleisen J., Mayer M. G., J. Chem. Phys., 1947, **15**, 261), отношение функций распределения тяжелого и легкого изотопов в данном в-ве определяется ф-лой $f = 1 + (\Delta M m n u_1^2)/(24 M M')$, где $\Delta M = M' - M$, m — атомный вес присоединенного атома, n — число образованных связей, $u_1 = (hc\gamma_1)/(kT)$, γ_1— частота симметричного валентного колебания связи. Эти частоты табулированы для фторидов, оксидов, хлоридов и бромидов. Графики зависимости $m\gamma_1^2/M^2$ от m имеют вид прямых линий, из которых могут определяться значения γ_1, если они не известны из спектров. Для $TlCl_3$ и изотопов Tl^{203} и Tl^{205}, при 300° K, $f = 1{,}00043$ и $\gamma_1 = 296$ *см*$^{-1}$. Значения γ_1 и $m\gamma_1^2/M^2$ указаны для 34 в-в.

М. Ковнер

7111. О теплоемкости твердых тел при низких температурах. **Баррон, Моррисон** (On the specific heat of solids at low temperatures. Barron T. H. K., Morrison J. A.), Canad. J. Phys., 1957, **35**, № 7, 799—810 (англ.)

Показано, что независимость характеристич. т-ры θ_D от т-ры T и, следовательно, выполнение закона $C_v = aT^3$ в общем случае имеет место только в области очень низких т-р, обычно не достигаемых при измерении C_v. Опытные значения C_v непроводящих в-в при низких т-рах хорошо передаются теоретич. ур-нием $C_v = aT^3 + bT^5 + cT^7 + \ldots$ При $T < \theta_D/50$ обычно достаточно ограничить ряд членом bT^5. Зависимость $C_v = aT^3$ может соблюдаться в значительном интервале т-р только в случае очень малых b. Для решеток, построенных из линейных цепей двухатомных молекул $\theta_D = \theta_0 [1 - \alpha_2 (\pi^2 T/\theta_0)^2 - \alpha_4 (\pi^2 T/\theta_0)^4 - \alpha_6 (\pi^2 T/\theta_0)^6 - \ldots]$, где постоянная величина $\theta_0 \sim a^{-1/3}$ может быть найдена по графику $C_v/T^3 - T^2$, $\alpha_2 = 0{,}1 + 0{,}3\,\eta^2$, $\alpha_4 = 0{,}0436 + 0{,}8329\,\eta^2 - 0{,}1739\,\eta^4$, $\alpha_6 = 0{,}0528 + 3{,}5608\,\eta^2 - 0{,}4034\eta^4 + 0{,}1681\,\eta^6$, $\eta = (M - m)/(M + m)$, M и m — массы атомов. Для полупроводников и металлов учет электронной доли теплоемкости дает $C_v = \gamma T + aT^3 + bT^5 + cT^7$. Из-за влияния члена bT^5 обычно практикуемое определение γ и θ_0 из графика $C_v/T - T^2$ при отсутствии данных при $T < \theta_D/100$ ненадежно. Изложенное иллюстрируется кратким рассмотрением опытных данных по C_v KCl, LiF, Sn, W, Cu, Ag, Au, Ge, Si.

Ю. Кесслер

7112. Влияние дисперсности на теплоемкость. **Хоконов Х. Б.**, Уч. зап. Кабардино-Балкарск. гос. пед. ин-т, 1957, вып. 13, 349—360

Теплоемкость дисперсной системы рассматривается как сумма $c = c_v + c_s + c_{tz}$, где c_v — объемная часть теплоемкости, c_s — часть, обусловленная колебаниями поверхностных частиц, c_{tz} — часть, обусловленная трансляционным движением макрочастиц дисперсной системы как целого. На основе теории Дебая—Тарасова с учетом конечных размеров макрочастиц и их атомной структуры получено выражение для разности теплоемкостей дисперсной системы и монолита $\Delta c = \gamma^s \times [c_2(\theta_s/T) - c_m(\theta_m/T)] - (\gamma s)^3 c_m (\theta_{мин}/T) + 3Rn$, где $\gamma = (1/\Delta s) N$, Δs — площадь, занимаемая одной частицей на поверхности, N — число Авогадро, c_2 и c_m — табулированные функции (Черноплеков Н. А., Ж. физ. химии, 1951, **25**, 878), θ — характеристич. т-ры, R — газовая постоянная, n — число атомов в одной макрочастице. Теоретич. расчеты удовлетворительно согласуются с опытными данными для TiO_2 (РЖХим, 1955, 9175) с уд. поверхностью 100, 55 и 8,5 *м²/г* в интервале 50—270° K.

Ю. Кесслер

7113. Теплоемкость сплавов палладий-серебро при низких (от 2 до 4,2° K) температурах. **Хор, Йейтс** (The low-temperature (2 to 4.2° K) specific heats of palladium-silver alloys. Hoare F. E., Yates B.), Proc. Roy. Soc., 1957, **A240**, № 1220, 42—53 (англ.)

Теплоемкость чистых Pd и Ag и девяти их сплавов измерена в интервале 2—4,2° K. Подробно описаны аппаратура и методика измерений. Вычислены т-ры Дебая θ и коэф. электронной теплоемкости γ, который монотонно уменьшается с увеличением содержания Ag в сплаве; величина θ в этом случае проходит через максимум. На основании эксперим. значений γ определены формы электронных d- и s-полос для Pd и Ag по методу, описанному ранее (РЖФиз, 1954, 5026), в предположении, что сплавление существенно не меняет формы этих полос. Полученные результаты рассмотрены в связи с опубликованными ранее исследованиями по магнитной восприимчивости сплавов Pd и Ag.

С. Бык

7114. Анализ теплоемкости α-марганца и его антиферромагнитная структура. **Тауэр, Уэйсс** (An analysis of the specific heat of α-manganese and its antiferromagnetic structure. Tauer K. J., Weiss R. J.), Phys. and Chem. Solids, 1957, **2**, № 3, 237—239 (англ.)

Из полученных ранее (Shomate V. H., J. Chem. Phys., 1945, **13**, 326; РЖХим, 1956, 67827) эксперим. значений теплоемкости α-Mn в интервалах 50—300° K и 12—20° K выделена «магнитная часть». При этом авторы считают, что ниже 25° K C_p (полная) $= C_p$ (решетки) $+ C_p$ (магнитная) $+ C_p$ (электронная) $= (464{,}5/\theta^3)T^3 + BT^3 + \gamma T$, а выше 25° K C_p (полная) $= C_v(1 + AT) + C_p$ (магнитная) $+ \gamma T$, и на основе анализа эксперим. данных оценивают входящие в эти соотношения коэффициенты; в частности, $\gamma = 28 \cdot 10^{-4}$ *кал/моль·град²*, $\theta = 460°$ K, $A = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ *град⁻¹*, $B = 2{,}0 \cdot 10^{-6}$ *кал/моль·град⁴*. Кривая C_p (магнитная) имеет пик при $T_0 = 95°$ K. Графич. интегрированием найдены полная энергия ($W = 95 \pm 15$ *кал/моль*) и энтропия ($S = 1{,}07 \pm 0{,}2$ энтр. ед) намагничения. Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными из экспериментов по дифракции нейтронов (РЖХим, 1954, 35607), особенно в трактовке Каспера и Робертса (РЖХим, 1957, 10982).

В. Урбах

7115. Расчет диаграммы энтальпия — энтропия продуктов разложения водных растворов перекиси водорода (при концентрации перекиси водорода 90 вес.%). **Чинкель** (Calculation of a Mollier diagram for the decomposition products of aqueous hydrogen peroxide solutions of 90 weight per cent H_2O_2 content. Tschinkel Johann G.), Jet Propuls., 1956, **26**, № 7, Part 1, 569—571, 575 (англ.)

В интервале давл. 0,1—100 *кг/см²* рассчитана диаграмма энтальпия — энтропия для продуктов разложения 90%-ных р-ров H_2O_2. Описан метод расчета. Стандартное состояние 0°, 1 *кг/см²*, вода (жидк.) и кислород (газ.).

Л. Буторина

7116. Диаграмма зависимости энтальпии от концентрации для системы ацетон — вода. Китамура (アセトン—水系のエンタルピー濃度線圖. 北村文男), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Egng (Japan), 1956, 20, № 5, 264—266 (японск.)

7117. О характере прохождения изобар жидкости в диаграмме энтальпия — температура и некоторых вопросах, связанных с ним. Бубушян М. Б., Сб. научн. тр. Ереванск. политехн. ин-т, 1957, № 14, 73—84

Автор подчеркивает, что при построении термодинамич. диаграмм в области жидкости должна учитываться инверсия эффекта Джоуля — Томсона. Так, в $T-S$-диаграмме при низких т-рах изэнтальпы жидкости должны подниматься к граничной кривой, а выше области инверсии их направление меняется на обратное. А. Лихтер

7118. Исследование термодинамических свойств двойных металлических систем методом э. д. с. II. Система кадмий — медь. Никольская А. В., Отопков П. П., Герасимов Я. И., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 5, 1007—1012 (рез. англ.)

Методом э. д. с. (сообщение I, РЖХим, 1955, 23245) исследована система Cd — Cu. Измерены э. д. с. концентрационных цепей $Cd \mid CdCl_2 \mid (Cd_xCu_{1-x})^+$ для 20 жидких сплавов различного состава в области 0,948—0,460 атомных долей Cd (N_{Cd}) от 575 до 650° с воспроизводимостью результатов $\pm 0,1$ *мв*. Значения логарифма коэф. активности Cd ($\lg \gamma_{Cd}$) рассчитаны из э. д. с. и N_{Cd}. Парц. теплоты ($\overline{L}_{Cd}$) и избыточные энтропии (ΔS_{Cd} (изб.) растворения рассчитаны из соотношений: $d \ln \gamma_{Cd}/d(1/T) = \overline{L}_{Cd}/R$ и ΔS_{Cd} (изб.)$=\overline{L}_{Cd}/T - R \ln \gamma_{Cd}$. Система показала значительное положительное отклонение от идеальности, увеличивающееся с ростом т-ры. На изотермах $\lg \gamma_{Cd} - N_{Cd}$ в области максимума, вблизи состава Cd_3Cu_2, намечается неглубокий минимум, существование которого может быть поставлено в связь с наличием ближнего порядка в жидких расплавах в окрестности конц-ии, соответствующей интерметаллич. соединению. ΔS_{Cd} (изб.) отрицательна и растет по абс. величине с ростом конц-ии Cu. В. Гейдерих

7119. Равновесие вольфрамата меди с водородом и термодинамические характеристики $CuWO_4$. Васильева И. А., Герасимов Я. И., Симанов Ю. П., Резухина Т. Н., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 4, 825—831 (рез. англ.)

В интервале 1098—1181° K эффузионным методом Кнудсена (с танталовой ампулой) измерено давление насыщ. пара $CuWO_4$ (I). Полученные данные подчиняются ур-нию: $\lg p$ (*мм* рт. ст.) $= -2714,1/T + 0,2474$. Теплота испарения I равна 12416 *кал/моль*. Равновесие I с водородом в интервале 600—1000° K исследовалось циркуляционным методом; фазовый состав продуктов восстановления определялся рентгенографически. Восстановление I идет в 4 стадии: $WO_3 \rightarrow WO_{2,90} \rightarrow WO_{2,72} \rightarrow WO_2 \rightarrow W$. Получено ур-ние для свободной энергии р-ции: $CuWO_4 + 4H_2 \rightarrow Cu + W + 4H_2O$, $\Delta Z^\circ = 32\,224 - 34,7865T$. Для р-ции $Cu + W + 2O_2 \rightarrow CuWO_4$ $\Delta Z^\circ_{1273^\circ K} = -175\,320$ *кал*; $\Delta H_{900-1273^\circ K} = -270\,300$ *кал*. I имеет моноклинную решетку с параметрами a 4,69, b 4,88, c 5,82 Å, β 88°; т. пл. 930°; d_{20}^{20} 7,80. Т. Р.

7120. Равновесие твердых растворов $(Fe_xMn_{1-x})WO_4$ с водородом. Куршакова Р. Д., Герасимов Я. И., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 5, 996—1001 (рез. англ.)

Циркуляционным методом изучено равновесие с газовой смесью $H_2 + H_2O$ вольфрамата (I) состава $(Fe_{0,66}Mn_{0,34})WO_4$ при 902—1050° и I состава $(Fe_{0,41}Mn_{0,59})WO_4$ при 971°. Рентгенографически найдено, что в начальных стадиях восстановления появляются металлический W, Fe_7W_6 и MnO. Эти фазы являются и конечными продуктами восстановления. По мере восстановления постоянные решетки I увеличиваются. При 967—1050° $\lg K_p = -10\,060/4,575\,T + 1,144$. Ход кривых зависимости K_p от содержания кислорода в I подтверждает, что состав исходного смешанного I изменяется вследствие вторичной р-ции между I и выделяющимся при восстановлении MnO: $(Fe_xMn_{1-x})WO_4 + MnO = (Fe_{x-y}Mn_{1-x+y})WO_4 + (Fe_yMn_{1-y})O$. Вычислены изменения изобарных потенциалов р-ции восстановления *I* и р-ции образования твердого р-ра I из чистых солей. Образование твердого р-ра сопровождается заметным положительным отклонением от законов идеальных р-ров. Т. Резухина

7121. Равновесие в системе $GeO_2 - H_2 - Ge - H_2O$. Йококава, Кондзуми, Симодзи, Нива (Equilibrium in the system $GeO_2 - H_2 - Ge - H_2O$. Yokokawa Toshio, Koizumi Masumichi, Shimoji Mitsuo, Niwa Kichizo), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3365—3367 (англ.)

Методом циркуляции измерено равновесие Ge (тв.) $+ 2H_2O$ (газ) $= GeO_2$ (тв.) $+ 2H_2$ (газ) в интервале 500—650°. Для свободной энергии образования GeO_2 получено ур-ние $\Delta F^0 = -131\,700 + 41,4T$ (± 200 *кал/моль*). Стандартная теплота образования GeO_2 вычислена равной $-132\,300 \pm 1000$ *кал/моль*. А. Золотаревский

7122. Система стронций — сурьма и теплоты образования соединений стронция с сурьмой. Шукарев С. А., Морозова М. П., Кан Хо-ын, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1737—1740

Изучением плотности и микроструктуры сплавов Sr с Sb различного состава обнаружено существование соединений $SrSb_3$, SrSb, Sr_3Sb_2 и Sr_2Sb. Энтальпии образования SrSb, Sr_3Sb_2 и Sr_2Sb определены измерением теплот растворения этих соединений в 1 н. HCl (методику см. РЖХим, 1955, 34012) и равны соответственно $-46,6 \pm 2,3$; $-136,3 \pm 1,2$; $-78,0 \pm 1,1$ *ккал/г-моль* при 25°. В. Гейдерих

7123. Энтальпия образования арсенида стронция Sr_3As_2. Ария С. М., Кан Хо-ын, Барбанель Ю., Логинов Г. М., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1743—1745

Sr_3As_2 (I) получен взаимодействием компонентов при 400° в эвакуированной стеклянной трубке и затем гомогенизирован при 900°. Эффузионным методом Кнудсена исследовано давление пара As над препаратами различного состава. Давление пара минимально над I и возрастает с увеличением процента As в препаратах. Энтальпия образования I определялась из данных по растворению I в соляной к-те и по величине энтальпии взаимодействия I с соляной к-той, насыщенной Br_2. Для р-ции $Sr_3As_{2\,тв} + 6HCl_{р-р} = 3SrCl_{2\,р-р} + 2AsH_{3\,газ}$ $\Delta H = -211,1 \pm 1$ *ккал* на 1 грамм-формулу I; $\Delta H(Sr_3As_2) = -144 \pm 2$ *ккал* на 1 грамм-формулу. Л. Резницкий

7124. Энтальпии образования антимонида калия и висмутида калия. Морозова М. П., Гецкина Л., Голомолзина М., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1746—1747

Измерением теплот растворения K_3Sb и K_3Bi в 0,9 н. HCl (методику см. РЖХим, 1955, 34012) определены энтальпии образования K_3Sb ($-71,4 \pm 2$ *ккал/г-моль*) и K_3Bi ($-54,1 \pm 1$ *ккал/г-моль*). В. Гейдерих

7125. Теплоты образования кристаллических силикатов стронция и бария. Барани, Кинг, Тодд (Heats of formation of crystalline silicates of stron-

tium and barium. Barany R., King E. G., Todd S. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3639—3641 (англ.)

Кристаллические $SrSiO_3$ (I), Sr_2SiO_4 (II), $BaSiO_3$ (III), Ba_2SiO_4 (IV), $Ba_2Si_3O_8$ (V) и $BaSi_2O_5$ (VI) были получены спеканием взятых в стехиометрич. соотношениях $SrCO_3$ и $BaCO_3$ с SiO_2 при 1000—1400°. Рентгенофазовый анализ показал отсутствие несвязанных окислов. Рентгенограмма VI, снятая непосредственно после спекания, совпадала с литературными данными, но при хранении структура полученного силиката медленно менялась, что указывает на нестабильность VI. Теплоты образования были рассчитаны из данных по растворению силикатов и окислов в 20,1%-ной HF при 73,7° в ранее описанном калориметре (King E. G., J. Amer. Chem.. Soc., 1951, 73, 656). Для I. II, III, IV, V и VI $\Delta H_{298,15}$ (*ккал/моль*) из окислов равны —31,24 ± 0,16, —50,04 ± 0,24, —38,03 ± 0,17, —64,48 ± ± 0,28, —82,42 ± 0,35, —41,28 ± 0,25 соответственно. Используя литературные данные, авторы вычислили $\Delta H_{298,15}$ из элементов I — 382,6, II — 542,5, III —381,7, IV — 541,5, V — 980,0 и VI — 595,2 *ккал/моль*. Л. Резницкий

7126. Исследование фаз со структурой двуокиси кремния. III. Новые данные о системе $AlPO_4$. Шефер, Рой (Studies of silica structure phases. III. New data on the system $AlPO_4$. Shafer Elena C., Roy Rustum), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 11, № 1-2, 30—40 (англ.)

Т-ра обратимого превращения $AlPO_4$ из формы, подобной кварцу, в форму, подобную тридимиту, равна 705 ± 7°. Получена кривая p — t превращения вплоть до 1000 *атм* и вычислена энтальпия превращения, равная 262 *ккал/моль*. Проверены другие инвариантные точки системы. Часть II см. РЖХим, 1957, 47154. С. Рубинчик

7127. О химической природе кристаллоалкоголятов галогенидов двухвалентного марганца. Чхенкели А. З., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 4, 787—789

Теплоты диссоциации 14-ти кристаллоалкоголятов $MnCl_2$ и $MnBr_2$ вычислены из зависимости давления диссоциации кристаллоалкоголятов от т-ры. Вычислены также работы присоединения ряда спиртов к $MnCl_2$ и $MnBr_2$. И. Рысс

7128. Теплоты смешения жидкостей. Шнейбл, Ван-Несс, Смит (Heats of mixing of liquids. Schnaible H. W., Van Ness H. C., Smith J. M.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 2, 147—152 (англ.)

В изотермич. калориметре при 25° определены теплоты смешения ΔH_{12} и ΔH_{123} двойных и тройных систем: циклогексан (I) — бензол (II), толуол (III) — I, гептан (VI) — I, IV — I, IV — III, гексан (V) — II, этиловый спирт (VI) — II, VI — III, VI — I, метиловый спирт (VII) — II, II-октан (VIII), II — нонан (IX), III — V, III — VIII, III — IX, VI — III — I, IV — III — I, VI — II — I, IV — II — I и VII — II — V. Погрешность определений ~5%, максим. отклонения от сглаженных значений <1%. Опытные данные для двойных неполярных систем в пределах ошибки опыта передаются эмпирич. ур-нием $\Delta H_{12}/x_1x_2 = H_1^{\infty}\cdot x_2 + H_2^{\infty}\cdot x_1 - x_1\cdot x_2\,(H_1^{\infty} - H_2^{\infty})$, где x — мольные доли, H^{∞} — теплоты смешения при бесконечном разбавлении. В каждой из групп двойных смесей II с IV, V, VIII и IX и III с IV, V, VIII и IX ΔH_{12} равны при равных объемных долях. Описание оп тных данных двойных систем с одним полярным компонентом требует ур-ний, содержащих >5 эмпирич. констант. Предложены эмпирич. ур-ния, передающие ΔH_{123} тройных систем, содержащих не более одного полярного компонента, через ΔH двойных систем. Ю. Кесслер

7129. Теплота растворения моногидрата первичного фосфата кальция. Иган, Лафф, Уэйкфилд (Heat of solution of monocalcium phosphate monohydrate. Egan Edward P., Luff Basil B., Wakefield Zachary T.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2696—2697 (англ.)

Измерена при 25° теплота растворения $Ca(H_2PO_4)_2\cdot H_2O$ (тв) (I) в H_3PO_4 и в HCl в зависимости от конц-ии к-т. Аппаратура и методика описаны ранее (РЖХим, 1957, 18437). Полученные кривые экстраполированы к нулевой конц-ии к-ты. Из эксперим. данных и на основании расчета по данным теплот образования теплота растворения I при бесконечном разбавлении находится в пределах от —3 до —4 *ккал/моль*. А. Золотаревский

7130. Теплоты образования ксонотлита, гиллебрандита и фошагита. Ньюман (Heats of formation of xonotlite, hille brandite, and foshagite. Newman Edwin S.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, 57, № 1, 27—30 (англ.)

Измерены теплоты растворения в смеси HNO_3 и HF синтетич. ксонотлита, $5CaO\cdot 5SiO_2\cdot H_2O$, гиллебрандита, $2CaO\cdot SiO_2\cdot H_2O$, и образца природного фошагита, $5CaO\cdot 3SiO_2\cdot 3H_2O$. Вычислены теплоты образования их из окислов, равные, соответственно (в *ккал/моль*) —92,6, —34,7 и —94,6. С. Рубинчик

7131. Давление пара и теплота сублимации йодида хрома. Энергия связи хром — йод в йодиде хрома. Аллен (The vapor pressure and heat of sublimation of chromous iodide. The chromium—iodide bond energy in chromous iodide. Allen Thomas L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 21, 5476—5478 (англ.)

По литературным данным для теплоты образования CrJ_2, теплоты диссоциации J_2 и по полученной в работе теплоте сублимации CrJ_2 определена энергия связи Cr—J в CrJ_2 (крист.). Теплота сублимации определялась из измерений давления пара CrJ_2 (в интервале 943,4—1054,2°K $P(CrJ_2)$ соответственно равно $3{,}11\cdot 10^{-5}$ и $1{,}33\cdot 10^{-3}$ *атм*) методом, описанным ранее (РЖХим, 1956, 3386). Проводились эксперименты: а) только с CrJ_2 (крист.) и б) со смесью CrJ_2 (крист.) и J_2 (крист.). Для сублимации вычислены $\Delta F_{298,16°K} = 54{,}0$ *ккал/моль*, $\Delta H^{\circ}_{298,16°K} = 71{,}4$ *ккал/моль*, $\Delta S^{\circ}_{298,16°K} = 58{,}4$ энтр.ед По измеренному при 1054,2° K $P(J_2)$ $1{,}95\cdot 10^{-4}$ *атм* и литературным данным изменение свободной энергии при р-ции CrJ_2 = Cr (крист.) + 2J (газ) $\Delta F^{\circ}_{1054,2°K} = 33{,}2$ *ккал/моль*. Энергия связи Cr — J в CrJ_2 (крист.) равна 55,7 *ккал/моль*. Ю. Любимов

7132. Термодинамика системы V — O. Энергии диссоциации VO и VO_2. Берковиц, Чупка, Инграм (Thermodynamics of the V — O system: dissociation energies of VO and VO_2. Berkowitz Joseph, Chupca W. A., Inghram Mark G.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 87—90 (англ.)

Исследован состав паров над твердыми V_2O_5 и VO с применением масс-спектрометра для анализа паров, истекающих из высокотемпературной ячейки Кнудсена, описанной ранее (РЖХим, 1956, 12108). Пары над V_2O_5 содержат V_4O_{10}, V_6O_{14}, V_6O_{12}, V_4O_8 и V_2O_4. Так как состав паров изменяется во времени, колич. данные не получены. Состав и парц. давление паров над VO (тв.) были постоянными во времени; пары состояли из V, VO и VO_2. Для энергии атомизации VO и VO_2 получены значения 6,4 ± 0,2 и 12,8 ± 0,2 *эв* соответственно. Вычислены термодинамич. характеристики для р-ции V(газ) + VO_2(газ) → 2VO(газ) при 1945° K: $K = 143$, $\Delta F°_{1945} = 19{,}2$ *ккал/моль*, $\Delta S° = 11{,}2$ энтр.

ед., $\Delta H^{\circ}_{1945} = 2{,}6$ *ккал/моль* и $\Delta H^{\circ}_0 = 1{,}0$ *ккал/моль*.
И. Васильева

7133. **Давление паров и сведения о системе фторид циркония — фторид натрия. Описание метода определения молекулярных соединений, присутствующих в паровой фазе. Сенс, Александер, Боуман, Филберт** (Vapor pressure and derived information of the sodium fluoride — zirconium fluoride system. Description of a method for the determination of molecular complexes present in the vapor phase. Sense Karl A., Alexander C. A., Bowman R. E., Filbert R. B., Jr), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 3, 337—344 (англ.)

Применяя описанный ранее метод и аппаратуру (РЖХим, 1955, 11281; 1957, 11155), авторы измерили давление пара в системе NaF(I) — ZrF_4 (II) при 599—1075°. Парц. давление (P) I возрастает при увеличении конц-ии II в области ~28—41 мол.% II, что авторы объясняют существованием в парах соединения $NaZrF_5$ (III). Рассчитаны P I, II и III и коэф. активности компонентов в системах I — III и II — III. Зависимость константы диссоциации (K) III на I и II от т-ры выражается ур-нием $\lg K_p = 6{,}4 - 1{,}47 \cdot 10^4/T$ (918—1060°), откуда $\Delta S = 29$ энтр. ед. и $\Delta H = 67$ *ккал/моль*. На фазовой диаграмме I — II, построенной при 1 *мм* рт. ст., имеется азеотроп при 25 мол.% II; независимость состава азеотропа от давления указывает на существование в жидкой фазе соединения Na_3ZrF_7.
Н. Афонский

7134. **Давление паров некоторых твердых органических соединений. Литлвуд** (The vapour pressures of some solid organic compounds. Littlewood R.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2419—2420 (англ.)

Описаны методика и аппаратура для определения скорости эффузии паров твердых органич. соединений сквозь малое отверстие. На основании опубликованных ранее (РЖХим, 1957, 50707) результатов эффузионных измерений вычислены для интервала 20—60° давления насыщ. пара стеариновой, лауриновой (I), миристиновой к-т, гексадеканола, тетрадеканола, фенантрена, дифенилметанола, эритрита. Вычисления производились по ф-ле $p(\text{мм}) = qT^{1/2}(3{,}50\,AM^{1/2}/)$, где q — скорость эффузии (*г/мин*), T — абс. т-ра, M — мол. вес паров и A — площадь отверстия (*см*²). Скрытая теплота сублимации I найдена равной $28 \pm 0{,}7$ *ккал/моль*.
С. Бык

7135. **Применение безразмерных групп для корреляции коэффициентов активности. Свами, Рао** (Use of dimensionless groups to correlate activity coefficients. Swami D. R., Rao M. Narasinga), J. Scient. and Industr. Res., 1956 (B—C)15, № 6, B324 (англ.)

Предварительное сообщение о новом методе корреляции и вычисления коэф. активности γ общего компонента в р-рах с химически различными компонентами.
А. Золотаревский

7136. **Простое правило для эбуллиоскопической константы. Сривастава** (Simple rule for the elevation constant. Srivastava Surendra Nath), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 13, 371 (англ.)

Эмпирически установлено, что отношение $E = K_b/M$ (K_b — эбуллиоскопич. константа, M — мол. вес. р-рителя) приблизительно постоянно для ряда изученных жидкостей, в том числе для воды, этилового спирта, бензола и т. п. Отклонение $E \cdot 10^3$ от среднего значения 29,7 для изученных жидкостей меньше, чем для константы Трутона. Постоянство E означает, что при эквимол. конц-иях повышение т-ры кипения не зависит от природы р-рителя и растворенного вещества.
Ю. Кесслер

7137. **Изучение равновесия жидкость — пар в системе сера — селен. Альтшулер О. В., Звиададзе Г. Н., Чижиков Д. М.**, Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1581—1586

Методом струи определены парц. давления пара S и Se над их сплавами при 250°. Положительное отклонение кривой давления пара Se и большие значения активности Se в сплавах с S указывают на образование хим. соединений. При повышении т-ры поведение сплавов системы S — Se приближается к поведению р-ров, компоненты которых не образуют хим. соединения.
Л. Резницкий

7138. **Фазовое поведение систем водород — легкий углеводород. Бенем, Кац, Вильямс** (Phase behavior of hydrogen — light-hydrocarbon systems. Benham A. L., Katz D. L., Williams R. B.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 2, 236—241 (англ.)

Уменьшение с понижением т-ры растворимости (Р) H_2 в углеводородах качественно не отличается от аналогичного явления в системах углеводород — углеводород. Р H_2 уменьшается также с увеличением мол. веса членов гомологич. ряда. Парц. мол. объем H_2 в жидкой фазе в рассмотренных парафиновых (I) и олефиновых (II) углеводородах при понижении т-ры стремится к общему пределу. Эмпирически установлена зависимость константы Q модифицированного закона Генри для р-ров H_2 в I и II от параметра $A = (T/\sqrt{T_B})\ [1 + 450/(T_c - T)^2]$, где T_B — т-ра кипения, T_c — крит. т-ра. График $\lg Q = f(A)$ распадается на 3 кривые: для CH_4, остальных I и II. Р H_2 в тройных системах можно однозначно определить, зная т-ру, давление и среднюю мол. т-ру кипения $(\text{СМТК})_{\text{ж}}$ жидкой фазы. Использование переменных т-ры, давления, $(\text{СМТК})_{\text{ж}}$ и мол. доли H_2 в паровой фазе в общем случае оказалось неудачным. Также оказалось невозможным определить по ним Р H_2 в более сложных системах. Приведены соответствующие номограммы. Ю. Кесслер

7139. **Объемное и фазовое поведение системы водород — н-гексан. Николс, Ример, Сейдж** (Volumetric and phase behavior in the hydrogen — n-hexane system. Nichols W. B., Reamer H. H., Sage B. H.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 2, 262—267 (англ.)

Методом, описанным ранее (Sage B. H., Lacey W. N., Trans. Amer. Inst. Mining, Met. Engrs, 1940, 136, 136), определены уд. объем и состав фаз 4 смесей H_2—н-гексан при 8 т-рах в интервале 4—238° и давл. до 700 *кг/см*². Точность определения т-ры 0,11°, мол. объемов $\geqslant 1\%$, состава фаз $\geqslant 0{,}002$ мол. доли. Исходные в-ва содержали примесей $\leqslant 0{,}001$ мол. доли. Полученные данные представлены в таблицах и на графиках.
Ю. Кесслер

7140. **Давление пара HCl над неводными растворами. Фриц** (The vapor pressure of HCl above non-aqueous solutions. Fritz J. J.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 10, 1461 (англ.)

Рассчитана летучесть HCl при 25° (стандартное состояние — гипотетический 1 *Мл* р-р) для р-ров в воде, метаноле, этаноле и четырех смесях диоксан-вода.
С. Рубинчик

7141. **Предварительная фазовая диаграмма кристаллического H_2S. Стивенсон** (Tentative phase diagram for solid H_2S. Stevenson Richard), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 147—150 (англ.)

Дилатометрически изучены фазовые превращения в кристаллич. H_2S в интервале от 100° К до т-ры плавления при давлениях до $P = 10\,000$ *атм*. При $P >$

$>$4000 *атм* обнаружены две новые фазы δ и $\varkappa$. Кратко обсуждается механизм превращений $\gamma \rightleftarrows \beta$ при 103,6° K и $\beta \rightleftarrows \alpha$ при 126,2° K (при атмосферном давлении). Рассчитанное изменение объема при плавлении имеет порядок 0,02 *см³/моль*. Отмечено сходство диаграмм $P - T$ H_2S и H_2O. Ю. Кесслер

7142. Изменение объема при плавлении N_2 при давлении до 3500 *кг/см²*. Грилли, Милс (Volume change on melting of N_2 up to 3500 kg/cm². Grilly E. R., Mills R. L.), Phys. Rev., 1957, **105**, № 4, 1140—1145 (англ.)

Сделаны новые более точные измерения изменения объема $\Delta V_{\text{пл}}$ N_2 при плавлении до 3500 *кг/см²*. Прибор, используемый для измерений, подобен примененному ранее (РЖХим, 1956, 12322, 25047; 1957, 18475). Описана техника эксперимента. Вдоль кривой плавления изучались также плотность жидкости и термич. расширение. Значения $\Delta V_{(\text{пл.})}$ удовлетворяют эмпирич. ур-нию $\Delta V_{(\text{пл.})} = A - B \lg (P + C)$, где $A = 0{,}20707$ *см³/г*, $B = 0{,}048457$ *см³/г*, $C = 275{,}98$ *кг/см²*. Комбинацией этого ур-ния с ур-нием плавления Симона (РЖФиз, 1954, 4532) получены выражения для $\Delta S_{(\text{пл.})}$ и $\Delta H_{(\text{пл.})}$ при давлении до 3500 *кг/см²*. Ошибка рассчитанных величин $\Delta S_{(\text{пл.})}$ и $\Delta H_{(\text{пл.})}$ составляет $\sim$1%. Т. З.

7143. Превращение α-Al_2O_3 в β-Al_2O_3. Зальфельд (Umwandlung von α-Al_2O_3 in β-Al_2O_3. Saalfeld H.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **286**, № 3-4, 174—179 (нем.)

При обработке HF (к-та) стекла образующийся осадок хиолита $3AlF_3 \cdot 5NaF$ (I) увлекает с собою частицы корунда α - Al_2O_3 (II), который далее прокаливанием переводится в β - Al_2O_3 (III). Как было показано ранее (Федотьев П. П., Ильинский В. П., Z. anorgan. Chem., 1913, 80, 121), I при $\sim$725° инконгруентно плавится, причем образуется криолит $3NaF \cdot AlF_3$ (IV), который и вызывает превращение II в III. Для полного превращения необходимо наличие 15—20 вес.% IV. Величина зерен не должна превышать $\sim$100 μ, так как в противном случае р-ция протекает не полностью. Константы полученного II соответствуют имеющимся в литературе. Превращение II в III протекает выше т-ры эвтектики системы II—IV при 935°. Газовая фаза расплава IV влияет на переход II в III также быстро, как и сам расплав. Превращение исследовалось как для порошка, так и для кристаллов II и шпинели $MgO \cdot 3{,}5Al_2O_3$. В обоих случаях происходит ориентированный рост кристаллов III. Г. Бабкин

7144. Математический анализ перераспределения растворенных примесей при затвердевании расплава. Смит, Тиллер, Раттер (A mathematical analysis of solute redistribution during solidification. Smith V. G., Tiller W. A., Rutter J. W.), Canad. J. Phys., 1955, **33**, № 12, 723—745 (англ.)

Дан математич. анализ процесса перераспределения растворенных примесей, происходящего при затвердевании однофазного сплава. При этом предполагают, что конвекция в жидком расплаве не оказывает влияния на сегрегацию (РЖФиз, 1956, 28763). Произведены расчет распределения растворенных примесей при затвердевании в условиях стационарного состояния и для промежуточных изменений конц-ии растворенных примесей. Рассмотрен случай распределения примесей при затвердевании жидкого сплава, содержащего 2 рода примесей (в небольшом кол-ве). Показано, что при определенных условиях в промежуточных областях затвердевания в расплавах Ge или Si, содержащих 2 соответственно подобранных примеси (напр., Ga и Sb в Ge), возникает граница *p*- и *n*-областей. Ю. Третьяков

7145. Термодинамическое исследование системы лед — переохлажденная вода. Хельстрём (Thermodynamishe Studie zum System eis — unterkühltes Wasser. Hällström M. af.), Suomalais. tiedeakat. toimituks., 1957, Sar. A-II, № 82, 25 S., ill.) (нем.)

Дан термодинамич. вывод ур-ний, выражающих связь между давлениями паров надо льдом P_1 и над переохлажд. водой P_2, т-рой — T, т-рой плавления льда, $T_0 = 273{,}16°$ и теплотой обратимого перехода льда в переохлажд. воду — ΔH_r, разницей между теплотой сублимации льда и теплотой испарения переохлажд. воды — ΔH и изменением термодинамич. потенциала ΔG. Для практич. расчетов могут быть использованы соотношения: $\lg P_2 = \lg P_1 + 0{,}004206 \cdot (T_0 - T)$; $\Delta H_r = 2CT^2 - CT_0T$, где $C = 1{,}9249 \cdot 10^{-3}$ *кал/град²* $\Delta H = CT^2$; $\Delta G = CT(T_0 - T)$. М. Баранаев

7146. Исследование кинетики пересыщения в связи с развитием кристаллизационных структур при твердении гипса. Сегалова Е. Е., Измайлова В. Н., Ребиндер П. А., Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 3, 594—597

Величина пересыщения (П) и кинетика его изменения в суспензиях $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ (I) (β-полугидрат с условной уд. поверхностью 3060 *см²/г*) изучена путем измерения электропроводности. Во всех суспензиях I с $>$8 *г/л* $CaSO_4$ достигается одинаковое наибольшее П (макс.), отвечающее указанной конц-ии $CaSO_4$ в жидкой фазе, условно принимаемой за «растворимость» I. Спад П, происходящий вследствие выкристаллизовывания дигидрата (II) начинается тем раньше и происходит тем быстрее, чем больше конц-ия I. Введение II ускоряет выкристаллизацию и сокращает время, в течение которого сохраняется П (макс.). При содержании II в твердой фазе $>$30% верхний уровень П не успевает достигаться, что приводит к резкому снижению П, уменьшению вероятности образования кристаллизационных контактов и, следовательно, к снижению прочности гипсового камня, что подтверждается наблюдениями за кинетикой упрочнения. Б. Шахкельдян

7147. Некоторые свойства пересыщенных растворов Na_2SO_4 и его кристаллогидратов. Баларев Хр., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 1, 34—37

Исследована кристаллизация из пересыщ. р-ров Na_2SO_4 при 5,5—12°. Длительное стояние (несколько месяцев) р-ров Na_2SO_4, а также трение стеклянной палочкой не вызывают выпадения кристаллов $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (I). В обоих случаях выпадает $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$. При трении стеклянной, металлич. и угольной палочками, предварительно находившимися в контакте с кристаллич. I и не очень тщательно отмытыми, выпадали кристаллы I, причем наиболее быстро в случае угля. Если же палочки длительное время отмывались в проточной и дистил. воде, то этого эффекта не наблюдали. Автор объясняет это явление малой растворимостью тонких слоев кристаллич. соли на поверхности палочки, которые фактически играют роль зародышей. М. Королева

7148. Опыты по изучению некоторых веществ в качестве реагентов кристаллизации переохлажденного тумана. Башкирова Г. М., Красиков П. Н., Тр. Гл. геофиз. обсерв., 1957, вып. 72, 118—126

В холодильной камере емк. 250 *л* испытано действие йодистого кадмия, окиси цинка, йодистого серебра, сернистого железа, флороглюцина, двуокиси кремния (в виде плавленого кварца и песка), осадка из бензобаков самолетов и окиси магния на кристаллизацию в переохлажд. тумане. Подтверждены прежние данные о наибольшей эффективности йодистого серебра, которое вызывает кристаллизацию при —3, — 4°. Остальные в-ва обладают приблизительно одинаковой эффек-

тивностью (верхняя т-ра, при которой начинается образование льда, —10, —13°, для флороглюцина —7 и —10°). Влияние природы реагентов на форму ледяных кристаллов не обнаружено. М. Баранаев

7149. **Физическая химия процессов при высоких давлениях. Общее введение.** Уббелоде (The physical chemistry of processes at high pressures. General introduction. Ubbelohde A. R.), Disc. Faraday Soc., 1956, № 22, 7—9 (англ.)
См. РЖХим, 1957, 47004.

7150. **Термодинамические функции для бинарных систем.** Крупковский, Птак, Блок-Больтен (Funkcje termodynamiczne w układach podwójnych. Krupkowski Aleksander, Ptak Władysław, Block-Bolten Andrzej), Zesz. nauk. Akad. górn.-hutn., 1957, № 10, 27—71 (польск.; рез. русск., англ.)
Рассмотрен метод термодинамич. расчета диаграмм состояния бинарных металлич. систем, в которых не образуются соединения. Принято, что в этих системах образуются регулярные р-ры. В качестве примеров рассмотрены системы Zn—Cd, Ag—Cu, Ni—Cu и Pb—Zn. В. С.

7151. **Обменное разложение в расплавах и характер химической связи.** Беляев И. Н., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 7, 1501—1511
Подсчитаны полярности молекул галогенидов металлов I и II групп систем Д. И. Менделеева. Рассмотрены равновесия и направления р-ций обмена в тройных взаимных системах из таких солей в зависимости от соотношения полярностей молекул. Найденные зависимости иллюстрируются реальными системами, взятыми из литературных источников.
Е. Жарковский

7152. **Поверхностная энергия и физико-химические свойства щелочно-галоидных кристаллов.** Долов М. А., Уч. зап. Кабардино-Балкарск. гос. пед. ин-т, 1957, вып. 13, 335—348
Рассмотрена зависимость поверхностного натяжения σ кристаллич. щелочно-галоидных солей от параметров решетки, энергетич., тепловых, электрич., магнитных, оптич. и механич. характеристик кристаллов и атомов (всего рассмотрено 59 различных свойств). Зависимость σ (X) (X — свойство) при переходе от одного соединения к другому в большинстве случаев является монотонной. В ряде случаев $\sigma \approx const_1 X + const_2$. По характеру зависимости $\sigma(X)$ все X (при наличии монотонной зависимости) делятся на 2 класса: 1) $\sigma(X)$ растет с X (X — энергия решетки, т-ра плавления, электропроводность и др.), 2) $\sigma(X)$ уменьшается с ростом X (X — постоянная решетки, плотность, теплоемкость, мол. рефракция и др.). Ю. Кесслер

7153. **Растворимость лития в кремнии.** Фуллер, Рейсс (Solubility of lithium in silicon. Fuller C. S., Reiss H.), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 318—319 (англ.)
Дискуссионная статья в связи с работой авторов, опубликованной ранее (РЖХим, 1957, 33750).
И. Васильева

7154. **Взаимодействие карбида титана с металлами семейства железа.** Еременко В. Н., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 9, 2131—2148
Изучены термич., металлографич., дилатометрич., дюрометрич. (измерение твердости) и рентгенографич. методами системы TiC—M(Ni, Co, Fe) и построены их диаграммы состояния в области, богатой металлом; системы эвтектич. типа с ограниченной р-римостью TiC. В системе TiC—Ni эвтектика лежит при 1280° и 9,3% TiC; р-римость TiC в Ni при этой т-ре 6,2%, при 700° 2%. В некоторых сплавах обнаружено присутствие свободного углерода. В системе TiC — Co эвтектика при 1360° и 6% TiC. Р-римость TiC в Co понижается от 1% при 1360° до 0,15% при 700°. TiC стабилизует куб. модификацию Co. В системе TiC — Fe эвтектика при 1460° и 3,8% TiC. Т-ра превращения $\alpha \rightleftarrows \gamma$ - Fe вследствие растворения TiC в Fe повышается до 920°. Растворимость TiC в γ-Fe понижается от 0,6% при эвтектич. т-ре до ~0,04% при 920°; в α-Fe от 0,15% при 920° до 0,01% при 700°. В сплавах тройной системы Ti—C—Fe, содержащих C больше, чем соответствует разрезу Fe—TiC, при 695° происходит эвтектоидное превращение. Н. Евсеева

7155. **Диаграмма состояния тройной системы Ni — Cr — W.** Корнилов И. И., Будберг П. Б., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 4, 860—867
Методами термич., рентгеноструктурного анализа и микроструктуры изучены сплавы тройной системы Ni — Cr — W с содержанием Cr до 50% и W до 30%. Повышение содержания Cr в тройной системе понижает т-ру начала кристаллизации и при 1350° сплавы с содержанием Cr>40% кристаллизуются как эвтектич. смеси. Эти сплавы состоят из смеси 2 фаз, $\gamma + \alpha_1$, где α_1— твердый р-р на основе Cr. С понижением т-ры растворимость Cr в твердом р-ре Ni, содержащем 10% W, понижается. Растворимость Cr в твердом р-ре Ni, содержащем 30% W, при всех т-рах значительно меньше, чем в сплавах разреза с 10% W. Увеличение содержания W в Ni-твердом р-ре (при постоянном кол-ве Cr) вызывает большее возрастание параметра его кристаллич. решетки, чем при таком же увеличении содержания Cr и постоянном кол-ве W. Построена диаграмма состояния исследованной части системы.
Ю. Третьяков

7156. **Исследование сплавов системы Ag — Mn — Al.** Петров Д. А., Потемкин А. Я., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1552—1565
Методами термич. анализа, микроструктуры, уд. электросопротивления и твердости исследована диаграмма состояния системы Ag — Mn — Al (до 10% Al и до 30% Mn). Построено 5 изотермич. и 5 политермич. разрезов и тройная диаграмма в области Ag-угла, представляющего практич. интерес при получении материала для постоянных магнитов — сильманала (I). Структурными составляющими I являются твердый р-р Al и Mn в Ag и твердый р-р Al в Mn. I относится к стареющим сплавам: максим. значение коэрцитивной силы достигается после 40 час. старения при 250°, а максим. значение остаточной индукции — через 80 час. после начала старения при 250°. Механич. свойства I при старении достигают максимума через несколько часов. Старение сопровождается распадом твердого р-ра Al и Mn в Ag с образованием кристаллов ферромагнитной фазы — твердого р-ра Al в Mn. Т-ра образования соединения Ag_3Al равна 455°.
Л. Резницкий

7157. **Экспериментальная геология.** Мори (Experimental geology. Morey George W.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 6, 718—724 (англ.)
Рассматривая пути кристаллизации на диаграммах фазовых равновесий, можно объяснить образование горных пород с большим содержанием SiO_2, таких, как гранит, из основных магм с малым содержание, SiO_2. Из этих основных магм первично кристаллизуются ортосиликаты, такие, как оливины. Некоторые стадии кристаллизации основных магм приводят к образованию твердых р-ров. Процесс выделения безводн. минералов приводит к накоплению в магме летучих компонентов, главным образом воды. Это, в свою очередь, ведет к возрастанию давления и к вулканич. извержениям. Если извержение не происходит, то процесс охлаждения может идти дальше и вызвать образование пегматитов, фумарол и горячих источников. С. Рубинчик

7158. Происхождение и классификация гранитов в свете экспериментального изучения системы $NaAlSi_3O_8$—$KAlSi_3O_8$—SiO_2—K_2O. Татл (L'origine et la classification des granites à la lumière des études expérimentales dans le système $NaAlSi_3O_8$—$KAlSi_3O_8$—SiO_2—K_2O. Tuttle O. F.), Colloq. internat. Centre nat. rech. scient. 68. Paris, 1955, 299—309 (франц.)

Библ. 8 назв.

7159. Дифференциальный термический анализ системы Si — SiO_2. Бруэр, Грин (Differential thermal analysis of the Si — SiO_2 system. Brewer Leo, Greene Frank T.), Phys. and Chem. Solids, 1957, 2, № 4, 286—288 (англ.)

Методами дифференциального термич. анализа, исследования микроструктуры и рентгенофазового анализа показано, что расплавленный Si не реагирует с SiO_2 с образованием твердой SiO. Твердая SiO, полученная из газообразной SiO, термодинамически неустойчива при всех т-рах в отношении Si и SiO_2, подобно твердой CO, термодинамически неустойчивой относительно CO_2 и графита. Л. Резницкий

7160. Система из окислов церия. Брауэр, Гингерих (Zum System der Ceroxyde. Brauer G., Gingerich K.), Angew. Chem., 1957, 69, № 13—14, 480 (нем.)

Рентгенографически исследована область распада твердых р-ров в системе CeO_2— Ce_2O_3 в интервале составов CeO_2— $CeO_{1,81}$. Выше 200° гетерог. область сужается, т-ра верхней крит. точки 685°. Обнаружено полиморфное превращение $CeO_{1,81}$ при 420° $\beta \rightleftarrows \alpha'$; при повышении т-ры параметры решетки фазы α' и CeO_2 сближаются и при 685° становятся идентичными. Ю. Кесслер

7161. II. Взаимодействие титанов и фторидов лития и натрия. III. Взаимодействие титанатов и фторидов лития и калия. Беляев И. Н., Сигида Н. П., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 5, 1119—1127; 1128—1133

II. Термографическим и визуально-политермич. методами изучены системы из титанатов и фторидов Li и Na. Система Na_2TiO_3 (I) — Li_2TiO_3 (II) имеет эвтектику при 984° и 16% II (состав везде в экв. %). В системе I — Na_2F_2 (III) образуется инконгруэнтно плавящийся (при 20% III и 918°) $4Na_2TiO_3 \cdot NaF$ (IV); эвтектика IV и III содержит 35% III и плавится при 898°. В системе II — Li_2F_2 (V) нет заметной растворимости до 1200°. III и II образуют эвтектику, т. пл. 874°, 23,5% II; III и V образуют эвтектику, т. пл. 632°, 61% V. Поверхность ликвидуса необратимо взаимной системы Li, Na ‖ F, TiO_3 изучена визуально-политермич. методом. Стабильной парой солей являются II и III; образуется инконгруэнтное тройное соединение $4NaF \cdot 5Li_2TiO_3 \cdot 13Na_2TiO_3$, площадь кристаллизации (ПК) которого занимает 4,5% общей ПК системы. ПК IV 1,3%. Чрезвычайно велика ПК II (78,9%). Изученная система сходна с системами, в которых участвует $BaTiO_3$, и существенно отличается от аналогичной силикатной системы.

III. II и K_2TiO_3 (VI) образуют эвтектику, т. пл. 750°, 11,5% II. Эвтектика VI и K_2F_2 (VII) содержит 59% VI, т. пл. 752°. Эвтектика VII и V содержит 50% V, т. пл. 476°. Эвтектика II и VII содержит 27% II, т. пл. 660°. Система Li, K ‖ F, TiO_3 является необратимо-взаимной со стабильной парой солей I и III; ПК II 78,35%. Тройное соединение $10LiF \cdot 28KF \cdot Li_2TiO_3$ конгруэнтно плавится при 758°. Система существенно отличается от аналогичной силикатной системы. Часть I см. РЖХим, 1957, 47380. И. Рысс

7162. О влиянии радиусов катионов на энергию образования комплексных соединений. VIII. Ряд систем фториды щелочных металлов—фторид цинка. Шмиц-Дю-Мон, Борнефельд (Über den Einfluß des Kationenradius auf die Bildungsenergie von Anlagerungsverbindungen. VIII. Die Systemreihe Alkalifluorid/Zinkfluorid. Schmitz-DuMont O., Bornefeld Horst), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 287, № 3, 120—137 (нем.)

Термически и рентгенографически изучены системы MF — ZnF_2 (M — Li, Na, K, Rb, Cs) и построены их диаграммы состояния. LiF и ZnF_2 дают ограниченные твердые р-ры с эвтектикой при 620°. В остальных системах (M—Na, K, Pb, Cs) образуются соединения типа $MZnF_3$ (I) (M — Na, K, Rb, Cs), M_2ZnF_4 (II) (M — K, Rb, Cs) и $CsZn_2F_5$. Соединения типа I оптически анизотропны, M — Na, Cs имеют, вероятно, тетрагон. структуру M — Rb, Cs — псевдокуб. Соединения типа II (M — K, Rb) имеют тетрагон. структуру, Cs_2ZnF_4 и $CsZn_2F_5$ не индицированы. Сделан вывод, что свободная энергия р-ции $MF + ZnF_2 = MZnF_3 + \Delta G$ как функция радиуса катиона проходит через минимум. ΔG р-ции $2MF + ZnF_2 \rightarrow M_2ZnF_4$ уменьшается с увеличением радиуса катиона. Проведено сравнение с аналогичным рядом систем, содержащих PbF_2. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 14690. Н. Евсеева

7163. Явление ликвации в тройной системе CaO — BaO — SiO_2. Бондарь И. А., Ж. неорганич. химии, 1956, 1, № 7, 1539—1542

Исследована система CaO — BaO — SiO_2 в интервале от 60 до 100% SiO_2 методом закалки с последующим микроскопированием и с помощью рентгеновского анализа. В части диаграммы, прилежащей к стороне CaO — SiO_2, вблизи угла SiO_2, найдена область расслаивания, сужающаяся с ростом т-ры. Построена пространственная модель области ликвации, имеющая форму купола. Область расслаивания охватывает в двойной системе CaO — SiO_2 составы с 72—99,5% SiO_2 и распространяется в тройную систему до 11% BaO. Определены показатели преломления отдельных стекол. Е. Жарковский

7164. Реакция солей с металлами в расплавленном состоянии. Взаимодействие в системе $3ZnCl_2 + Al \rightarrow 2AlCl_3 + 3Zn$. Палкин А. П., Белоусов О. К., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1620—1628

Р-ция $3ZnCl_2 + 2Al \rightarrow 2AlCl_3 + 3Zn$ изучена методами термографии, микроструктуры и спектрального анализа. Р-ция идет до конца в сторону образования Zn и $AlCl_3$. Zn, полученный из смесей $ZnCl_2 +$ Al с 15, 25 и 35 экв.% Al, не содержит Al. В. Гейдерих

7165. Дифференциальный термический анализ неорганических кристаллогидратов. Борхардт, Даниэлс (Differential thermal analysis of inorganic hydrates. Borchardt Hans J., Daniels Farrington), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 917—921 (англ.)

Методом рентгенофазового и дифференциального термич. анализа изучены $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (I), $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (II), $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (III), $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ (IV) и $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ (V). Установлено образование соединения $CuSO_4 \cdot CuO$ выше 750° и приводятся для него рентгенографич. данные. При постепенном обезвоживании I образуются $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ и $CuSO_4 \cdot H_2O$. При обезвоживании II, III, IV и V на термограммах второй эндотермич. эффект обусловлен испарением воды, выделившейся при частичном обезвоживании кристаллогидрата по достижении четверной точки, где в равновесии находятся высший кристаллогидрат, низший кристаллогидрат, насыщ. р-р и водяной пар. Давление водяного пара в четверных точках ниже атмосферного. В случае $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ вследствие большого давления пара (при 101,9°, 684 *мм* рт. ст.) четверная точка не наблюдается, и разложение протекает в 2 стадии

$BaCl_2 \cdot 2H_2O_{тв} \rightarrow BaCl_2 \cdot H_2O$(тв.)$+ H_2O$ (газ) (125°) и $BaCl_2 \cdot H_2O$ (тв.)$\rightarrow BaCl_2$(тв.)$+ H_2O$(газ) (200°). Применялась скорость нагрева 10 град/мин.

Л. Резницкий

7166. **К изучению гидратации чистых силикатов кальция.** Ван-Бемст (Contribution à l'étude de l'hydratation des silicates de calcium. Van Bemst A.), Silicates industr., 1957, **22**, № 4, 213—218 (франц.)

Сообщение, сделанное на Международной сессии по изучению гидравлич. вяжущих материалов. См. также РЖХим, 1957, 7474.

Д. Б.

7167. **Диаграммы фазовых равновесий систем $NaCl$—H_2O, Na_2SO_4—H_2O, $CaSO_4$—H_2O и SiO_2—H_2O.** Стырикович М. А., Хайбуллин И. Х., Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 5, 962—965

Исследована растворимость ряда нелетучих в-в в водяном паре высоких и сверхвысоких давлений. Построены диаграммы фазовых равновесий. К. К.

7168. **Система Na_2SO_4—$NaHCO_3$—H_2O (карловыварская соль) при 25 и 38°.** Сукманская Г. В., Богоявленский П. С., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 6, 947—952

Изотермическим методом изучены равновесия в системе Na_2SO_4— $NaHCO_3$— H_2O при 25 и 38°. Для предотвращения образования карбоната натрия принимались меры, описанные в предыдущем сообщении (РЖХим, 1956, 28476). Совместная растворимость в системе характеризуется значительным высаливающим действием Na_2SO_4 по отношению к $NaHCO_3$. Твердыми фазами для изотермы 25° являются $NaHCO_3$ и $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, для изотермы 38° $NaHCO_3$ и Na_2SO_4. На основе данных о растворимости в системе при 38° рассматриваются некоторые приемы использования изотермич. диаграммы для подбора конц-ий р-ров с одинаковой ионной силой.

Ю. Заверняев

7169. **Исследование системы $Co(ClO_4)_2$—Li_2Br_2—H_2O — ацетон методами физико-химического анализа.** Барвинок М. С., Ж. общ. химии, 19 , 27, № 6, 1423—1428

Исследованы электропроводность, светопоглощение и вязкость р-ров взаимной системы $Co(ClO_4)_2$ (I) — Li_2Br_2 (II) — (H_2O) — ацетон, входящей в четверную взаимную систему из перхлоратов и бромидов Co и Li в ацетоне. Наиболее чувствительны к образованию кобальтобромидных соединений светопоглощение и электропроводность. Светопоглощение является также избирательным свойством. На изотермах оптич. плотности обнаружены соединения: $CoBr_2$, $CoBr_2 \cdot LiBr$ и $CoBr_2 \cdot 2LiBr$. Изотерма электропроводности дает только соединение $CoBr_2 \cdot LiBr$. Абсцисса особой точки, отвечающей образованию в системе этого соединения, остается постоянной при изменении т-ры и конц-ии солей.

О. Домбровская

7170. **Криоскопия водных растворов солей. II. Системы $NaCl$ — $MgCl_2$— H_2O и KCl — $MgCl_2$— H_2O.** Мун А. И., Дарер Р. С., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 7, 1658—1661

Изучено понижение т-р замерзания р-ров в системах $NaCl$ — $MgCl_2$— H_2O (I) и KCl — $MgCl_2$— H_2O (II). При постоянной суммарной конц-ии солей 0,64, 1,11 и 1,80 моля на 1000 *г* H_2O имеется неаддитивность депрессии Δt, причем отклонения больше в системе II. При смешении изопьестических р-ров солей наблюдается аддитивность депрессии в системе I и отрицательные отклонения от аддитивности в системе II. При добавлении переменных кол-в NaCl или KCl к р-рам, содержащим постоянное кол-во $MgCl_2$, кривые Δt — состав в мольных долях аналогичны в обеих системах, но в системе II Δt меньше. Сделано предположение о наличии в р-ре хим. взаимодействия между KCl и $MgCl_2$. Часть I см. РЖХим, 1957, 14689.

Ю. Кесслер

7171. **Метод расчета области кристаллизации хлористого натрия в четверной системе $CaCl_2$— $MgCl_2$— $NaCl$—H_2O.** Рудин В. Я., Ярым-Агаев Н. Л., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 6, 941—944

Предложен расчетный метод определения конц-ии солей четверной системы $CaCl_2$— $MgCl_2$— $NaCl$ — H_2O в области кристаллизации NaCl по известным значениям растворимости последнего в тройных системах $CaCl_2$— $NaCl$ — H_2O и $MgCl_2$— $NaCl$ — H_2O. Вычисленные значения отличаются от опытных на величину, не превышающую ошибок опыта.

Ю. Заверняев

7172. **Растворимость и инфракрасные спектры газов в жидкостях. I. Описание аппаратуры и обсуждение результатов измерения растворимости.** Лутер, Хименц (Löslichkeit und Ultrarotspektren von Gasen in Flüssigkeiten. I. Beschreibung der Apparatur und Behandlung der Löslichkeitsmessungen. Luther Horst, Hiemenz Wilhelm), Chem.-Ingr-Techn., 1957, **29**, № 8, 530—535 (нем.; рез. англ., франц.)

Подробно описана аппаратура и методика определения растворимости газов в органич. р-рителях при 0,1—760 *мм* рт. ст. и 0°—200° и снятия вращательно-колебательных ИК-спектров р-ров при 0,1—760 *мм* рт. ст. и 0°—150° и газов до $P = 4$ *ати*. Максим. ошибка при определении растворимости 7,5%. Определена растворимость H_2, N_2, O_2, CO и COS в парафиновом масле (I) ($d_{20}{}^4 = 0,8795$, мол. в. 405) и в эквимолекулярной смеси *н*-деканола и *н*-додеканола (II) при 20° и 1—700 *мм* рт. ст. и CO_2 при 20° и 0,01—600 *мм* рт. ст. При малых давлениях выполняется закон Генри. Для р-ров в I найдена эмпирич. зависимость константы закона Генри k от критич. т-ры газа T_k: $k = A + B/T_k - C \lg T_k$. Определена зависимость от т-ры растворимости в I и II CO_2 при $P = 100$ *мм* рт. см. и N_2 при $P = 400$ *мм* рт. ст. в интервале 20—80° и по ур-нию Клаузиуса—Клапейрона определена теплота растворения ΔH_L. Использованы соотношения $\Delta H_L = \Delta E_h + \Delta E_w - RT$ и $d \ln L_0 / d(\sigma/T)$, где ΔE_h — энергия образования в жидкости сферич. полостей с радиусом, равным радиусу молекулы газа, ΔE_w — энергия межмолекулярного взаимодействия газа с р-рителем, L_0 — коэф. растворимости по Оствальду, σ — поверхностное натяжение, для расчета ΔE_w и ΔH_L. Рассчитанные ΔH_L совпадают по порядку величины с найденными по ур-нию Клаузиуса — Клапейрона.

Ю. Кесслер

7173. **Физико-химический анализ в растворах. I. Определение парциальных молярных величин свойств отдельных видов молекул в растворе. II. Определение кажущихся парциальных молярных величин свойств отдельных видов молекул в растворе.** Измайлов Н. А., Митяев А. М., Уч. зап. Харьковск. ун-та, 1957, 82, Тр. Хим. фак. и Н.-и. ин-та химии, 16, 113—124; 125—138

I. При т-ре 6,0 ± 0,1° измерены плотности и показатели преломления р-ров CCl_3COOH (I), C_6H_5OH (II), CH_3CN (III), I + III и II + III в бензоле. Рассчитаны кажущиеся мол. объемы V^* и рефракции R^* компонентов и соединений, образующихся при взаимодействии I + III и II + III в C_6H_6. V^* и R^* в изученном интервале конц-ий не зависят от состава смесей и являются парц. молярными величинами.

II. При т-ре 6,00 ± 0,02° измерены вязкости I, III, II, HCOOH (IV), $C_6H_5NO_2$ (V), $CH_2ClCOOH$ (VI), *н*-C_4H_9OH (VII), I + III, II + III, III + IV, III + VI, I + V и VI + VII в бензоле. По полученным ранее ур-ниям (сообщение I) рассчитаны кажущиеся мол. вязкости η^* компонентов и соединений,

образующихся при взаимодействии I + III, II + III, III + IV, III + VI, I + V и VI + VII в C_6H_6. В изученном интервале конц-ий η^* не зависят от состава смесей. Ю. Кесслер

7174. Физико-химический анализ в растворах и расчет выхода реакции взаимодействия. 3. Взаимодействие карбоновых кислот с бутиловым спиртом (по криоскопическим данным). Измайлов Н. А., Франке А. К., Укр. хим. ж., 1956, 22, № 5, 557—566

Исследовано киоскопич. методом взаимодействие муравьиной (I), уксусной (II), монохлоруксусной (III), трихлоруксусной (IV) и бензойной (V) к-т с бутиловым спиртом (VI) в бензоле. По характеру кривых состав — изменение числа частиц в системе установлено образование соединений. Рассчитан выход р-ции взаимодействия (конц-ия образовавшегося соединения). Максимум на кривых лежит при отношении к-ты к спирту 1 : 2. Вычислены константы нестойкости, $K(\text{нест.}) = [A]\cdot[B]/[AB_2]$ соединений VI с I, II, III и IV; величины $pK(\text{нест.}) = -\lg K(\text{нест.})$ лежат между 3 и 4. pK(нест.) соединения VI с V равен 2,68. Энергия взаимодействия к-т со спиртами $A = -RT \ln K(\text{нест.})$ достигает 4—5 *ккал/моль*, что указывает на образование соединений с довольно прочными водородными связями. Сообщение 2 см. РЖХим, 1957, 55441. Н. Евсеева

7175. О диаграммах плавкости двойных систем ароматических углеводородов с селективными растворителями и об образовании молекулярных соединений. Террес, Дёргес (Zur Kenntnis der Schmelzdiagramme binärer Systeme von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit selektiven Lösungsmitteln und der Bildung von Molekülverbindungen. Terres Ernst, Doerges Alexander), Brennstoff-Chemie, 1956, **37**, № 23-24, 385—389 (нем.)

Получены диаграммы плавкости для 45 двойных систем, состоящих из ароматич. углеводородов и р-рителей. В изученные системы входили следующие ароматич. углеводороды: бензол, толуол, этилбензол, *n*-цимол, *o*-ксилол, *м*-ксилол, *n*-ксилол, мезитилен, нафталин, 1-метилнафталин, 2-метилнафталин, 1,6-диметилнафталин и 2,6-диметилнафталин. В качестве р-рителей применялись жидкая двуокись серы, ацетон, фурфурол и фенол. Получено новое мол. соединение в системе SO_2—1-метилнафталин с мол. отношением компонентов 1 : 1 и точкой плавления — 60°. К. Кранчевич

7176. Изотерма 30° системы вода — мочевина — нитрат серебра. Коэн-Адад (Isotherme 30° du système eau-urée-nitrate d'argent. Cohen-Adad Roger), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 22, 2711—2713 (франц.)

Изучена растворимость в системе $AgNO_3$ (I) — $(NH_2)_2CO$ (II) — H_2O (III) при 30,4°. Кривая растворимости состоит из семи ветвей компонентов и соединений 2I·II, I·2II, I·2II·4III, I·2II·6III. Автор объясняет аномальную электропроводность р-ра I в присутствии большого кол-ва II образованием комплексного иона $[Ag(NH_2)_2CO]^+$ по аналогии с ионом диамина серебра. Второй причиной, по мнению автора, может быть свойство II в р-ре медленно изомеризоваться, давая изоцианат аммония, который и образует комплексный ион $[Ag(OCN)_2]^+$. Поэтому аномалия электропроводности не имеет места в свежеприготовленных р-рах I в II. О. Домбровская

7177. Растворимость бромата серебра в смешанном растворителе этанол — вода. Миямото, Кондзуми (エタノール水溶液における臭素酸銀の溶解度. 宮本弘, 小泉英), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec. 1956, **77**, № 8, 1255—1259 (японск.)

7178. Исследование системы из перхлората цинка, галогенидов лития и ацетона методами физико-химического анализа. Барвинок М. С., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 3, 557—561

При 25 и 40° определены электропроводность (ϰ), вязкость и плотность систем $Zn(ClO_4)_2$ (I) — Li_2Cl_2 (II) — H_2O (III) — ацетон (IV), I — Li_2Br_2 (V)—III—IV, I — Li_2J_2 (VI)—III—IV. Исследовано по два разреза в диагональной плоскости взаимных четверных систем. Методика измерений описана ранее (РЖХим, 1957, 53942, 53943). На диаграммах состав — ϰ при отношении I к II и к V, равном 2 : 3, наблюдаются максимумы, что указывает на образование соединений $ZnCl_2\cdot LiCl$ и $ZnBr_2\cdot LiBr$. В системе I—VI—III—IV ϰ монотонно возрастает с увеличением содержания VI. Сделан вывод, что в ацетоновых р-рах способность Zn к образованию галогенидных соединений уменьшается от хлоридов к йодидам. Н. Евсеева

7179. Вязкость и поверхностное натяжение системы этиловый спирт — анилин — хлороформ. Мигаль П. К., Белоцкий Д. П., Уч. зап. Кишиневск. ун-та, 1957, **27**, 119—125

Измерены вязкость и поверхностное натяжение (σ) при 0°—25° в тройной системе C_2H_5OH (I) — $C_6H_5NH_2$ (II) — $CHCl_3$ (III), в которой III является индифферентным компонентом. Результаты обработаны методом отклонений от аддитивности Н. А. Измайлов, Ж. физ. химии, 1951, 25, 1070). В системе образуется, по-видимому, за счет водородной связи соединение I с II состава 1 : 1. Максимум отклонения от аддитивности для σ совпадает с составом соединения, а для вязкости смещается от соотношения 1 : 1 при прибавлении III из-за изменения формы ассоциатов I. И. Слоним

7180. Плотность и поверхностное натяжение системы метиловый спирт — моноэтаноламин. Мигаль П. К., Старчевский В. С., Уч. зап. Кишиневск. ун-та, 1957, **27**, 135—140

Изучены плотность и поверхностное натяжение (σ) системы метиловый спирт — моноэтаноламин (I) при 0°, 10 и 20°. При смешении компонентов происходит сжатие системы, максимальное при 33 мол.% I, что указывает на образование хим. соединения $2CH_3OH\cdot H_2NCH_2CH_2OH$. Изотермы σ также указывают на образование диссоциирующего соединения. И. Слоним

7181 Д. Исследование в области методов сравнительного расчета физико-химических свойств различных веществ. Карапетьянц М. Х. Автореф. дисс. докт. хим. н., Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева, М., 1957

См. также: Фазовые переходы 7004, 7005, 7008, 7023, 7032, 7052, 7069, 7076, 7079, 7074. Термодинамика: кристаллов 7063: жидкостей и р-ров 7086, 7279, 7283. Равновесия 7088, 7277, 7280, 7282, 7374—7378, 7380, 7381, 7385, 7394, 7395, 7400, 7408. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 7003, 7042, 7291, 7310, 7311; неорганич. 7095, 7286, 7297; органич. 6981, 7274. Приборы и методы 6850, 7759, 7760, 7764—7767. Др. вопр. 6898

КИНЕТИКА
ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

7182. Исследования по кинетике реакций за последние десятилетия. Хиншелвуд (Reaktionskinetik in den letzten Jahrzehnten. Nobel-Vortrag Dezember 1956. Hins-

helwood C. N.), Angew. Chem., 1957, 69, № 13-14, 445—449 (нем.)

Доклад в связи с присуждением Нобелевской премии по химии за 1956 год.

7183. **Химическая кинетика, польза исследования.** **Юнгерс** (La cinétique chimique, outil d'investigation. Jungers Joseph C.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 7, 855—865 (франц.)

На ряде примеров иллюстрируется полезность применения кинетич. метода исследования для выяснения природы каталитич. агента, характера его взаимодействия с субстратом, выявления промежуточных продуктов и роли среды в хим. р-циях. Д. Кнорре

7184. **О максимальных концентрациях стабильных промежуточных продуктов в сложных цепных реакциях.** **Ениколопян Н. С., Королев Г. В., Савушкина Г. П.,** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 4, 865—873 (рез. англ.)

Для сложных цепных р-ций типа A→B→C, протекающих в 2 стадии (цепное образование стабильного промежуточного продукта B из исходных в-в A и цепное расходование B с образованием конечных в-в C), показано, что между конц-иями (n) всех активных центров (АЦ) в реакционной системе существует пропорциональность $n_i = \alpha_{ij} n_i$ (1), где α_{ij} не зависит от скоростей зарождения (W), вырожденного разветвления (a) и гибели (g) АЦ. Если спонтанно зарождается медленно реагирующий АЦ, то ур-ние (1) справедливо для случая и длинных и коротких цепей; при спонтанном зарождении быстрореагирующего АЦ ур-ние (1) справедливо лишь при достаточно длинных цепях. Показано, что стационарная конц-ия B не зависит от конц-ии АЦ в реакционной системе, т. е. не зависит от W, a и g. При окислении CH_4, протекающем по сложному цепному механизму $CH_4 \rightarrow CH_2O \rightarrow$ конечные в-ва, при 462—525° и давлении в смеси CH_4: $2O_2$ 53 *мм* рт. ст. обнаружено, что варьирование условий, влияющих на W и g (конц-ия гомог. инициатора NO_2, диаметр сосуда, разбавление смеси в 8 раз N_2, различная хим. обработка стенок сосуда), приводит к изменению в широких пределах скорости (v) окисления CH_4, являющейся мерилом конц-ии АЦ в реакционной системе, и практически не влияет на стационарную конц-ию CH_2O. Опыты проводились в статич. условиях, v измерялась манометрически, конц-ия CH_2O по ходу р-ции определялась полярографически. Стационарная конц-ия CH_2O возрастает с увеличением т-ры (энергия активации E равна 10,6 *ккал/моль*). Для v (макс.) E равна 46 *ккал/моль*. Г. Королев

7185. **Реакция атомов дейтерия с этиленом.** **Тоби, Шифф** (The reaction of deuterium atoms with ethylene. Toby S., Schiff H. I.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 8, 1061—1073 (англ.)

Реакция атомов D, образующихся при термич. диссоциации D_2 на раскаленной W-проволоке, с C_2H_4 изучалась в замкнутой циркуляционной системе (скорость струи 280 *см/сек*, время контакта 0,08 сек., т-ра 25°). Р-ция протекает с очень большой скоростью и приводит к образованию молекул метана, содержащих до 99% D. С ростом скорости подачи C_2H_4 содержание дейтерированного метана падает до 50%, а дейтерированных этана и этилена растет до 27 и 20% соответственно. Предложен возможный механизм образования C_2H_6 и CH_4. Коэф. рекомбинации атомов H и D на стеклянной поверхности, обработанной метафосфорной к-той, совпадают и равны $3{,}9 \cdot 10^{-5}$. В. Воеводский

7186. **Реакция атомов дейтерия с алкенами. Зависимость дейтеризации метана от концентрации атомов дейтерия в системе.** **Мардалейшвили Р. Е., Парийский Г. Б., Полторак В. А., Воеводский В. В.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 5, 516—524

Реакция обмена алкильных радикалов с D_2 (РЖХим, 1956, 74392) изучена с применением масс-спектрометрич. анализа D-содержания образующегося метана. Радикалы образовывались по р-ции $D + M \rightarrow R$, где M — C_2H_4, C_3H_6 и *изо*-C_4H_8. В случае C_2H_4 и *изо*-C_4H_8 содержание D в метане увеличивается при уменьшении конц-ии атомов D, что подтверждает предположение авторов о мол. механизме обмена. Сделан ряд выводов о направлении атаки двойной связи атомом D и о возможных р-циях алкильных радикалов в исследованных системах. В. Воеводский

7187. **Обмен водорода и изотопный эффект при реакции ацетилена с уксусной кислотой.** **Ямада** (Hydrogen exchange and isotope effect on the vinylation of acetic acid. Yamada Noboru), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, 30, № 3, 263—267 (англ.)

Дейтерный обмен между C_2H_2 и CH_3COOD в процессе образования винилацетата изучался в газовой фазе с ацетатом Zn на активированном C при 160° и общем начальном давл. ~100 *мм* рт. ст. Отношение $C_2HD : C_2H_2 \approx 1{,}8$. В опытах без $(CH_3COO)_2Zn$ винилацетат не образуется, но дейтерный обмен происходит почти с такой же скоростью. Р-ция 1-го порядка относительно C_2H_2. Скорость р-ции в присутствии избытка CH_3COOH определяется выражением $-dP/dt = k_1P$, где P — парц. давление C_2H_2, $k_1 = 3{,}6 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$. В. Пикаева

7188. **Атомные пламена: спектры, «температуры» и продукты.** **Фергусон, Бройда** (Atomic flames; spectra, «temperatures», and products. Ferguson R. E., Broida H. P.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 754—765 (англ.)

Изучались спектры и состав продуктов пламени в смеси C_2H_2 с продуктами электрич. разряда в O_2 при низком давлении. Относительные интенсивности и т-ры мало менялись с изменением давления, скорости потока и отношения конц-ий топлива и окислителя, т. е. процесс электронного возбуждения, происходящий за время от ввода в смесь атома O до его исчезновения в р-ции, не связан с основными р-циями горения. Авторы считают, что р-ции, протекающие в светящейся зоне (за исключением начальной стадии), в изучаемых пламенах аналогичны р-циям в обыкновенных пламенах смесей $C_2H_2 - O_2$. Различие в продуктах этих двух типов пламен объясняется наличием холоднотемпературных р-ций в случае атомных пламен. Борисов

7189. **Свечение при реакции между окисью углерода и атомарным азотом.** **Бройда, Хит** (Luminous reaction between carbon monoxide and atomic nitrogen. Broida Herbert P., Heath Donald. F). J. Chem. Phys, 1957, 26, № 5, 1352 (англ.)

Атомы N генерировались в ВЧ-разряде (2450 *Мгц*) и смешивались с CO в пирексовой колбе с кварцевыми окошками (см. пред. реф.); давл. 0,1—10 *мм* рт. ст. Наблюдается яркое фиолетовое и оранжевое свечение, в спектре которого обнаружены красная ($A^2\pi_i - X^2\Sigma^+$) и фиолетовая ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) полосы группы CN. Обнаружены также полосы первой положительной группы азота и не обнаружены полосы NO, C_2, CH или OH. Для сравнения снят спектр свечения р-ции атомов N с C_2H_2, в котором обнаружены полосы CN приблизительно такой же интенсивности. Г. Лавровская

7190. **Реакции ионов в газовой фазе. II. Ацетилен.** **Филд, Франклин, Лампе** (Reactions of gaseous ions. II. Acetylene. Field F. H., Franklin J. L., Lampe F. W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2665—2669 (англ.)

Изучены ионно-молекулярные р-ции, происходящие в ионном источнике масс-спектрометра при столкновениях мол. и осколочных ионов ацетилена с молекулами C_2H_2. Идентификация р-ций производилась путем регистрации и сравнения кривых появления первичных и вторичных ионов. Вторичные ионы образуются в следующих р-циях: $C_2H_2^+ + C_2H_2 \rightarrow C_4H_3^+ + H$ (1) и $C_4H_2^+ + H_2$ (2); $C_2^+ + C_2H_2 \rightarrow C_4H^+ + H$ и $C_4^+ + H_2$; $CH^+ + C_2H_2 \rightarrow C_3H_2^+ + H$ и $C_3H^+ + H_2$ или $C_3H^+ + 2H$. Скорости р-ций во всех случаях весьма высоки ($\sim 10^{-9}$ *см³/мольсек*). Относительные интенсивности вторичных ионов, образующихся при распаде предполагаемых промежуточных ионов $C_4H_4^+$ (р-ция 1) и $C_4H_2^+$ (р-ция 2), приблизительно равны относительным интенсивностям первичных ионов, образующихся при диссоциативной ионизации соответственно молекул C_4H_4 и C_4H_2. Теоретически (часть I, РЖХим, 1957, 73939) вычисленные сечения р-ций при различных напряженностях электрич. поля в ионизационной камере ионного источника удовлетворительно согласуются с опытными значениями. Е. Франкевич

7191. Фоторазложение формальдегида. **Шейн** (Photodecomposition of formaldehyde. Schoen L.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 786—790 (англ.)

Определялась энергия активации диссоциации связи C — H в радикале CHO путем измерения скорости образования HD и CO при освещении CH_2O в присутствии D_2. Образование атома H при 3650 A взято за критерий р-ции $H_2CO + h\nu = H + HCO$, что дает энергию отрыва 1-го атома H из H_2CO 78 *ккал/моль*; далее вычисляется энергия отрыва 2-го атома H, равная 27 *ккал/моль*. Вычислена энергия активации для р-ции $H + H_2CO \rightarrow H_2 + HCO$, равная 4 *ккал/моль*. Опыты со смесями дейтерированный ацетилен-CH_2O дают для энергии отрыва 1-го и 2-го атомов H от CH_2O величины 78 и 27 *ккал/моль*. А. Борисов

7192. Термический распад третичной бутилперекиси в присутствии окиси азота. **Берс, Данби, Хиншелвуд** (The thermal dissociation of tertiary butyl peroxide in presence of nitric oxide. Birss F. W., Danby C. J., Hinshelwood Cyril), Pros. Roy. Soc., 1957, **A239**, № 1217, 154—164 (англ.)

Скорость распада *трет*-бутилперекиси (I) в присутствии NO при 160° и давлении I 50 *мм* рт. ст. определялась по изменению давления в системе, по накоплению C_2H_6, $(CH_3)_3CONO$, CH_3COCH_3 и по расходу NO. Соотношения между компонентами реагирующей смеси согласуются с предлагаемым авторами механизмом р-ции $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \rightarrow 2(CH_3)_3CO$ (1), $(CH_3)_3CO \rightarrow (CH_3)_2CO + CH_3$ (2), $2CH_3 \rightarrow C_2H_6$ (3), $(CH_3)_3CO + NO \rightarrow (CH_3)_3CONO$ (4), $CH_3 + NO \rightarrow CH_3NO$ (5). Из температурной зависимости K_1 и K_4/K_2 найдены значения энергии активации $E_1 = 38$ и $E_2 = 13,2$ *ккал/моль*. З. Майзус

7193. Дальнейшее изучение пиролиза политетрафторэтилена в присутствии различных газов. **Майклсен, Уолл** (Further studies on the pyrolysis of polytetrafluoroethylene in the presence of various gases. Michaelsen J. D., Wall L. A.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, 58, № 6, 327—331 (англ.)

Исследована термич. деструкция политетрафторэтилена (I) при 450—500° в атмосфере различных газов и паров; скорость р-ции определялась по уменьшению веса полимера. Все исследованные соединения можно разделить на 3 группы: 1) катализирующие распад I: H_2S, H_2O, O_2, SO_2, NO, H_2+ NO (3 : 1), NH_3, пиридин; 2) не оказывающие влияния на распад I: N_2, $C_6H_5CF_3$, Br_2, CCl_3H, $C_6H_5NH_2$, CCl_2F_2, CF_3J, CF_3H, Cl_2+ NO (1 : 1), 3) ингибирующие распад I: JF_5, ClF_3, H_2, Cl_2, Cl_2+ NO (10 : 1), CCl_4, $CClF_2H$, $C_6H_5CH_3$, $C_6H_5NO_2$, C_6H_5CHO. Наиболее сильным ингибирующим действием обладают соединения, способные диссоциировать с образованием атомарного фтора: ClF_3 и JF_5; сравнительная кратковременность ингибиционного периода в этом случае объясняется, по мнению авторов, протеканием р-ции $F\cdot + \sim CF_2CF_2CF_2 \sim \rightarrow \sim CF_2CF_3 + \sim CF_2\cdot$. А. Праведников

7194. Кинетика окисления окиси азота, катализируемого двуокисью азота. **Рей, Огг** (Kinetics of the nitrogen dioxide catalyzed oxidation of nitric oxide. Ray James D., Ogg Richard A., Jr), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 5, 984—988 (англ.)

Установлена гомогенность р-ции $2ClNO + O_2 \rightarrow 2ClNO_2$ (1) в статич. условиях при 25° C в присутствии NO_2 и доказано отсутствие распада $ClNO_2$ на NO_2 и Cl_2. Из кинетич. данных определена константа равновесия (1) при 25° C, равная 10^{-4}. Авторы предлагают механизм р-ции (1), по которому стадией, определяющей скорость, является р-ция $NO + O_2 + NO_2 \rightarrow NO_2 + NO_3$ (3) (нумерация авторов), константа скорости которой $k_3 = 6{,}85 \cdot 10^{-4}$ (*мм* рт. ст.)$^{-2}$ час$^{-1}$ (нумерация авторов). Термодинамич. путем доказано, что k_3 является величиной обратной константе скорости термич. распада N_2O_5. Вычислена энтропия N_2O_5 при 1 *ат* и 298° K (гипотетич. газ), равная 85 ± 5 энтр. ед. с. Расчет независимым путем через энтропию кристаллич. N_2O_5 с учетом испарения и сжатия до 1 *ат* дает для энтропии N_2O_5-газа в тех же условиях $85{,}0 \pm 3{,}5$ энтр. ед. с. В. Маркович

7195. Кинетика реакции хлористого водорода со стеклом. **Богс, Мошер** (Kinetics of reaction of hydrogen chloride and glass. Boggs James E., Mosher Helene P.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 16, 3901—3903 (англ.)

Кинетика р-ции между HCl и пирексовой стеклянной ватой (диаметр нити $6{,}3 \cdot 10^{-3}$ *мм*) изучена манометрически при 295—385°. С помощью электронного микроскопа установлено, что гладкая до р-ции поверхность стеклянных нитей после р-ции становится рельефной и покрывается слоем NaCl; другим продуктом р-ции является H_2O. За исключением короткого начального периода константа скорости (k) следует ур-нию, полученному в предположении, что лимитирующей стадией р-ции является диффузия внутрь стекла $k = (a - x)^2/2t$ (a и x — начальная и текущая конц-ии HCl, отнесенные к 1 *см²* поверхности, t — время). Более высокую скорость в начале р-ции авторы объясняют взаимодействием HCl с в-вами, адсорбированными на поверхности стекла, протекающим быстрее, чем р-ция с самим стеклом. Величина k (*моль²/см⁴сек*) заметно возрастает с давлением HCl (p). При 385° $k = 14{,}5 \cdot 10^{-19}$ для $p = 30$ и $21 \cdot 10^{-19}$ при $p = 500$ *мм* рт. ст. Энергия активации при $p = 500$ равна 17 *ккал/моль*. Г. Королев

7196. Сульфоокисление метана газообразным сернистым ангидридом и кислородом. **Топчиев А. В., Грязнов Г. В., Цигуро Г. М.**, Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 4, 839—841

При взаимодействии CH_4 с SO_2 и O_2 в газовой фазе в струевых условиях в поле высокочастотного разряда (продолжительность действия разряда 1,4—4,5 мин.) образуется метансульфокислота (I) в кол-ве 2—3% от исходного CH_4. В продуктах р-ции обнаружены также H_2SO_4, CH_3OH, H_2O, ацетиленовые и этиленовые углеводороды, CO, CO_2 и H_2. Авторы предлагают цепной механизм синтеза I с промежуточным образованием метанперсульфокислоты. З. Майзус

7197. Исследование механизма реакций с использованием тяжелого кислорода в качестве индикатора. **Хирота, Кува** (重酸素トレーサーによる反應機作の解明. 廣田鋼蔵，桑田敬治）， 化學， Кагаку,

Chemistry (Japan), 1957, **12**, № 6, 11—14 (японск.) Обзор за 1956 г.

7198. **О параллелизме между константой скорости и спектром поглощения в реакции Меншуткина.** Попович, Поп (Sur la parallélisme entre la constante de vitesse et le spectre d'absorption dans la réaction de Menschutkin. Popovici Stefan, Pop Mariana, m-lle), C. r. Acad. sci. 1956, **244**, № 3, 351—353 (франц.)

Исходя из соотношения $\ln k = \ln P + \ln \alpha_0 + + [a - (1/RT)]A$, где k — константа скорости, P — величина, характеризующая периферич. явления, независимые от структуры реагирующих молекул, α_0 — предельная константа, отвечающая равенству нулю энергии активации A, a — деформируемость молекулы, выводится соотношение, предложенное Шайбэ для р-ции Меншуткина $\ln k = \ln k_0 + b\Delta\lambda$. Здесь k_0 — константа скорости образования $N(C_2H_5)_4J$ в гексане (стандартный р-ритель), $\Delta\lambda$ — смещение в спектре поглощения растворенного в-ва по сравнению с гексаном. Для гидроксилсодержащих р-рителей b имеет другое значение и в качестве стандартного р-рителя выбран изобутиловый спирт. Д. Кнорре

7199. **Полезные применения каталитического закона Бренстеда.** Стейнберг, Суидлер, Селцер (Useful application of Bronsted catalysis law. Steinberg G. M., Swidler R., Seltzer S.), Science, 1957, **125**, № 3243, 336—338 (англ.)

Выведено соотношение для константы скорости k р-ции 2-го порядка между субстратом и непротонизированной (основной) формой реагента, находящегося в кислотно-основном равновесии при постоянном pH и конц-ии c реагента, $k = K_A C G_B (K_W/K_A)^{\beta}/([H^+] + K_A)$, где K_A — константа ионизации реагента, G_B, β — параметры ур-ния Бренстеда, K_W — ионное произведение воды. Если реагирует протонизованная форма, то $k = = cG_A [H^+] K_A^{\alpha}/([H^+] + K_A)$, где G_A, α — параметры ур-ния Бренстеда. В первом случае максим. скорость р-ции наблюдается при $pK_A - pH = \lg\beta/(1-\beta)$. Д. Кнорре

7200. **Применение бензола для индикации свободных радикалов в каталазном процессе.** Николаев Л. А., Хим. наука и пром-сть, 1957, **2**, № 2, 266—267

Показано, что катализаторы (К) разложения H_2O_2 можно разбить на 2 группы. В случае К, вызывающих цепной распад H_2O_2 — ион Cu, Fe, нитропруссид-ион, CrO_4^{2-} — р-ция тормозится добавками бензола и метилметакрилата. В случае таких К, как молибдат и вольфрамат-ионы, аммикат меди, медь-триэтаноламин, медь-пиридин, бензол и метилметакрилат являются ингибиторами, что указывает на протекание процесса через образование мол. промежуточных соединений. Д. Кнорре

7201. **Исследование влияния растворителя на скорость реакции изотопного обмена $C_3H_7J + J^{*-}$ при давлениях до 2500 *кг/см²*.** Гоникберг М. Г., Миллер В. Б., Нейман М. Б., Дьячковский Ф. С., Лихтенштейн Г. И., Опекунов А. А., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 4, 784—788

Изотопный обмен *н*-$C_3H_7J + J^{*-}$ в C_2H_5OH, спиртоводн. р-рах и ацетоне изучался при 20° и давл. 1, 1500 и 2500 *ата*. Р-ция происходит по ионно-молекулярному механизму; константы скорости $\kappa \cdot 10^5$ (*л моль⁻¹ сек⁻¹*) равны соответственно при 1, 1500 и 2500 *ата*. В спирте 10, 18, 23,5; в 90%-ном спирте 8, 18, 22; в 80%-ном спирте 8, —, 20; в 70%-ном спирте 8,5, 16, 18; в ацетоне 2300, 1300, 800. Значения $\Delta v^{\neq}$ (*см³/моль*) при образовании активированного комплекса, вычисленные по ф-ле $\Delta v^{\neq} = -2{,}3\, RT\partial \lg k/\partial P$, в изученных р-рителях равны соответственно —12,5; —13; —; 10,5 и +10. Изменения объема Δv (*см³/моль*) при растворении KJ в C_2H_5OH и ацетоне (в разб. р-рах) равны соответственно 22 и 56. Если предположить, что ионы K^+ и J^- сольватированы одинаково, то доли Δv для J^- равны в C_2H_5OH и ацетоне соответственно — 11 и —28, а разность между ними составляет 17 *см³/моль*. Эта разность приблизительно равна разности между значениями $\Delta v^{\neq}$ в тех же р-рителях (22 *см³/моль*). Полученные результаты не согласуются с представлением о параллелизме изменения $\Delta v^{\neq}$ и $\Delta S^{\neq}$ (РЖХим, 1957, 73949). М. Нейман

7202. **Скорости поглощения кислорода растворами сульфита натрия. Сравнение каталитического действия Cu^{2+} и Co^{2+}.** Перт, Каллоу, Джиллетт (Oxygen absorption rates in sodium solphite solutions. Comparison of Cu^{2+} and Co^{2+} as catalysts. Pirt S. J., Callow D. S., Gillett W. A.), Chemistry and Industry, 1957, № 23, 730—731 (англ.)

Скорость поглощения O_2 при окислении р-ра 0,25 *M* Na_2SO_3 при 35° в присутствии 0,0005 *M* $CoCl_2$ в 2—5 раз больше, чем в присутствии такого же кол-ва $CuSO_4$. При катализе Cu^{2+} р-ция следует нулевому порядку, в случае Co^{2+} скорость поглощения O_2 падает по ходу р-ции. З. Майзус

7203. **Кинетика бромирования йодоэфиров бромноватистой кислотой.** Бранч, Джонс (Kinetics of the bromination of iodoethers by hypobromous acid. Branch S. J., Jones Brynmor), J. Chem. Soc., 1957, July, 3301—3302 (англ.)

При быстрой р-ции 4-бром-2-йоданизола (I) с HOBr в 75%-ной уксусной к-те при 20° наблюдается красное окрашивание и медленное уменьшение титра р-ра по $Na_2S_2O_3$. Константа скорости бромирования I 0,029 *л/моль сек*. Авторы полагают, что вслед за начальным быстрым образованием йодозосоединения происходит медленное бромирование в ядро йодозоэфира посредством HOBr, сопровождаемое окрашиванием. А. Ревзин

7204. **Реакции иона кобальта. Часть VI. Разложение гидроперекисей в водных растворах и в ледяной уксусной кислоте. Часть VII. Стабильность и реакционная способность ацетата кобальта.** Шарп (Reactions of the cobaltic ion. Part VI. Decomposition of hydroperoxides in aqueous solution and in glacial acetic acid. Part VII. The stability and reactivity of cobaltic acetate. Sharp J. A.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2026—2030, 2030—2033 (англ.)

VI. При 20 и 25° изучена кинетика р-ций $Co^{3+} + + (CH_3)_3COOH$ (I) в разб. H_2SO_4 в лед. CH_3COOH и смеси $CH_3COOH + H_2SO_4$ и Co^{3+} + гидроперекись 2-метилбутена-2 (II) в разб. H_2SO_4. Конц-ия I и II по ходу р-ции определялась путем спектрофотометрич. измерений конц-ии ионов Fe^{3+}, образующихся при обработке образца, содержащего гидроперекиси, избытком Fe^{2+}; конц-ия Co^{3+} измерялась, как описано ранее (части IV, V, РЖХим, 1958, 436). Скорость р-ции следует ур-нию $-d[Co^{3+}]/dt = k[Co^{3+}][RO{\cdot}OH]$, где RO·OH — гидроперекись. В случае II k уменьшается с ростом $[H^+]$ и при $[H^+] > 0{,}1$ н. $k \approx 1/[H^+]$. В случае I $k = = 8{,}52$ в 0,09 н. H_2SO_4, $k = 0{,}78$ в смеси 87,5% $CH_3COOH + + 12{,}5\%$ 10 н. H_2SO_4 и $k = 0{,}0255$ мин.⁻¹ в лед. CH_3COOH. Такое влияние р-рителя на реакционную способность автор объясняет различной реакционной способностью комплексов Co^{3+}, которые образуются в различных р-рителях. В случае р-ции I в разб. H_2SO_4 $k \approx 1/[H^+]$. По мнению автора, каталитич. действие Co^{3+} при автоокислении олефинов обусловлено инициированием радикалов при р-ции Co^{3+} с гидроперекисями, которые либо присутствуют в олефине в виде примеси,

либо же быстро образуются в малых кол-вах в результате окисления олефина.

VII. $(CH_3COO)_3$ CO (III) в водн. р-рах быстро восстанавливается до Co^{2+} при добавлении неорганич. к-т. Конц-ия III по ходу восстановления в водн. р-рах H_2SO_4 при 17—20° измерялась: 1) путем перманганатометрич. определений уменьшения конц-ии ионов Fe^{2+} после обработки р-ра их образцом, содержащим III; 2) путем измерений оптич. плотности (*D*) р-ров III при λ 3000 А. Кинетич. кривые (КК), полученные по 2-му способу, обладают точкой излома (ТИ), причем наклон КК до ТИ выше, чем после нее. КК, полученные по 1-му способу, не имеют ТИ и наклон их равен наклону КК после ТИ в 1-м случае. Автор полагает, что в начальной стадии р-ции *D* не пропорциональна конц-ии III, поскольку при добавлении H_2SO_4 к р-ру III происходит быстрый обмен анионов CH_3OO^-, окружающих Co^{3+}, на анионы SO_4^{2-}, сопровождающийся изменением оптич. свойств молекул III. Скорость восстановления III следует ур-нию $-d[Co^{3+}]/dt = k[Co^{3+}]^2 \times [H^+]/[Co^{3+}]_{исходн}$. Предполагается, что в результате обмена анионов получается комплекс, менее стабильный, чем III; лимитирующей стадией восстановления является взаимодействие двух комплексов между собой.

Г. Королев

7205. Механизм окисления перманганатом. III. Окисление бензгидрола. Стюарт (The mechanisms of permanganate oxidation. III. The oxidation of benzhydrol. Stewart Ross), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3057—3061 (англ.)

Кинетика р-ции окисления бензгидрола перманганатом К в щел. водн. р-ре изучалась хим. и спектроскопич. методами в токе N_2. Скорость р-ции 1-го порядка по отношению к каждому компоненту пропорциональна конц-ии OH^- и зависит от ионной силы р-ра. Энергия и энтропия активации равны 5,7 *ккал/моль* и —38,4 энтр. ед. При окислении бензгидрола $KMnO_4^{18}$ в продукте р-ции, бензофеноне, отсутствует O^{18}. При окислении бензгидрола-O^{18} $KMnO_4$ наблюдается значительный изотопный обмен между H_2O и бензофеноном. Сделан вывод, что р-ция не включает переноса кислорода. Предполагаемый механизм р-ции: $(C_6H_5)_2CHOH + OH^- \overset{k}{\rightleftarrows} (C_6H_5)_2CHO^- + H_2O$; $(C_6H_5)_2CHO^- + MnO_4^- \rightarrow (C_6H_5)_2C{=}O + HMnO_4^-$ (медленно); $HMnO_4^- + MnO_4^- \rightarrow 2\,MnO_4^{=} + H^+$. Часть II см. РЖХим, 1957, 29999.

В. Пикаева

7206. Окисление аскорбиновой кислоты молекулярным кислородом в присутствии метиленовой синей. Шапон, Шапон, Ирьон (L'oxydation de l'acide ascorbique par l'oxygène moléculaire en présence de bleu de méthylène. Chapon Lucien, Chapon Sylvette, Urion Edmond), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 6, 794—798 (франц.)

В присутствии воздуха обесцвечение метиленовой синей (I) аскорбиновой к-той при освещении проходит не до конца. Это связано с возникающим процессом окисления лейко-формы I кислородом, в результате чего устанавливается равновесие между восстановлением I и окислением ее лейко-формы. Равновесная конц-ия (РК) I, определяемая колориметрически, является возрастающей функцией скорости окисления. Поскольку ион Cu^{2+} ускоряет окисление кислородом, то РК в присутствии Cu^{2+} является функцией $[Cu^{2+}]$. Это может быть использовано для колич. определения $<0,1$ γ Cu^{2+}. По мнению авторов, окисление идет при помощи Cu^{2+}, а роль O_2 сводится к быстрой регенерации Cu^{2+}.

Д. Кнорре

7207. Восстановление моноолефиновых углеводородов щелочными металлами в среде жидкого аммиака. Гостунская И. В., Рожкова М. И., Казанский Б. А., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 3, 545—548

Исследована зависимость скорости восстановления пентена-1, гексена-1, гептена-1, октена-1, нонена-1, децена-1, октена-2 и гептена-3 от природы и строения олефина и природы металла в среде жидкого NH_3 в присутствии CH_3OH и C_2H_5OH. Выход предельных углеводородов падает с повышением мол. веса олефина. β- и γ-олефины в этих условиях не восстанавливаются. Сравнительная активность металлов $Na > Li > K$ в р-ции восстановления не соответствует их положению в ряду напряжения в среде жидкого аммиака ($Na < K < Li$). Замена CH_3OH менее кислым C_2H_5OH при восстановлении олефинов состава C_5— C_{10} повышает выход предельных углеводородов. В. Пикаева

7208. Реакционная способность полиэфиров. Ливитт, Станнет, Шварц (The reactivity of polyesters. Leavitt F., Stannett V., Szwarc M.), Chemistry and Industry, 1957, № 28, 985—986 (англ.)

Относительная реакционная способность диэтилмалеата, диэтилфумарата и полиэфира, приготовленного из малеинового ангидрида и этиленгликоля, по отношению к метильным радикалам, характеризующаяся отношением k_2/k_1, измерялась при 65 и 85°. CH_3 + метилэтилкетон $\rightarrow CH_4 + R\cdot(\kappa_1)$, CH_3 + олефин→олефин·$CH_3(\kappa_2)$. Активность полиэфира равна активности диэтилфумарата и в ~6 раз больше, чем диэтилмалеата, что указывает на изомеризацию малеата в процессе полиэтерификации. Попытки получить истинный полималеат применением катализатора и более низких т-р не удались. В. Пикаева

7209. Автоокисление углеводородов и кумол-фенольный синтез. Хок, Кропф (Autoxydation von Kohlenwasserstoffen und die Cumol-Phenol-Synthese. Hock H., Kropf H.), Angew. Chem., 1957, 69, № 10, 313—321; № 17, 562 (нем.)

Обзор. Библ. 74 назв. Л. Вартанян

7210. Кинетика и химизм окисления циклогексана в жидкой фазе кислородом воздуха под давлением. Березин И. В., Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М. В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности, М., Изд-во АН СССР, 1955, 273—291

Окисление циклогексана (I) проводилось O_2 воздуха в автоклавной установке при т-рах 135—155° и давл. 10—100 *атм*. По ходу р-ции отбирались пробы и анализировались на содержание циклогексанона (II), циклогексанола (III), гидроперекиси циклогексила (IV), общее содержание к-т (V) и эфиров (VI); отходящие газы анализировались на O_2 и CO_2. Р-ция окисления I имеет автокаталитич. характер; кинетич. кривые II, III и IV имеют одинаковый вид и проходят через максимум, причем на всем протяжении р-ции конц-ии II>III>IV. Скорость поглощения O_2 после быстрого возрастания в начале р-ции остается некоторое время почти постоянной, а затем начинает медленно падать. V и VI появляются позже остальных продуктов. На больших глубинах обнаружены следы альдегидов. Энергия активации по кривым O_2 и IV равна 27,2 и 29 *ккал/моль* соответственно. С повышением т-ры максим. конц-ии II, III и IV увеличиваются. Добавки II (4,5; 12,5%) и масляного альдегида (0,8%) сильно ускоряют окисление I. Добавка IV, а также смеси II, III и IV в конц-иях, образующихся в р-ции, несколько ускоряет окисление I, автокаталитич. характер кинетич. кривых сохраняется, что указывает на существование также других промежуточных продуктов, ответственных за автоускорение окисления I. Изуче-

ние распада IV показало, что при 135° в стальном автоклаве он протекает по первому порядку с константами 0,48 часа$^{-1}$ (0,39 *М* в чистом I); 0,52 часа$^{-1}$ (0,06 *М* IV + 0,2 *М* II); 0,6 часа$^{-1}$ (в среде окисленного I) и дает эквимолекулярную смесь II и III. Авторы полагают, что основная масса II образуется при распаде гидроперекисного радикала, а III получается за счет рекомбинации радикала гидроперекиси и OH с выделением O_2. IV распадается с образованием капронового и ω-оксикапронового альдегида, которые с большой скоростью окисляются до соответствующих к-т. Образование конечного продукта р-ции адипиновой к-ты (VII) происходит в основном через образование гидроперекиси II и ее дальнейший распад до полуальдегида адипиновой к-ты, который окисляется до VII.

И. Березин

7211. **Кинетические закономерности реакции окисления жидких парафиновых углеводородов.** **Цысковский В. К., Небылова Е. М., Щеглова Ц. Н.**, Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 3, 493—497

При окислении фракции искусств. жидкого топлива (средняя эмпирич. ф-ла $C_{15}H_{32}$) в присутствии 0,03% нафтената Mn при 120—150° выход жирных к-т, содержащих >10 атомов C, падает с ростом т-ры и времени пребывания образовавшихся к-т в зоне р-ции. Для сохранения селективного характера окисления парафинов в высшие жирные к-ты авторы считают необходимым резко сократить время пребывания жирных к-т в зоне окисления.

З. Майзус

7212. **Кинетика и химизм процессов жидкофазного окисления нормального гексадекана $C_{16}H_{34}$. Сообщение 3. Исследование карбоновых кислот.** **Зейналов Б. К., Лейках В. С.**, АзәрбССР әлмләр. Акад. хәбәрләри, Изв. АН АзербССР, 1956, № 12, 37—43 (рез. азерб.)

Разработан метод метилирования карбоновых к-т, образующихся при каталитич. окислении *н*-гексадекана (сообщение 2, РЖХим, 1957, 41003), и разделения полученных эфиров. Показано, что при окислении *н*-гексадекана образуются насыщ. карбоновые к-ты C_4—C_{14}.

З. Майзус

7213. **Автоокисление ненасыщенных соединений. Сообщение VII. Спонтанное автоокисление метиловых эфиров олеиновой и элаидиновой кислот.** **Керн, Зиц, Виллерзинн** (Über die Autoxydation ungesättigter Verbindungen. VII. Mitt. Die spontane Autoxydation des Olsäure- und des Elaidinsäuremethylesters. Kern W., Sietz F., Willersinn H.), Makromolek. Chem., 1957, **22**, № 1-2, 47—58 (нем.; рез. англ.)

Скорость поглощения O_2 метилолеатом (I) и метилэлаидатом (II) при 60—80° увеличивается пропорционально глубине окисления. Это свидетельствует о бимолекулярном распаде соответствующих гидроперекисей, образующихся в р-ции и обусловливающих ее автокаталитич. характер. Увеличение интенсивности освещения I лампой дневного света приводит к увеличению скорости поглощения O_2. Р-ция катализируется добавками *трет*-бутилгидроперекиси (0,01—0,1 *моль/л*). Энергия активации равна для окисления I и II 17 *ккал/моль*, для р-ции, инициированной *трет*-бутилперекисью, 19 *ккал/моль*. Константа скорости окисления I при 65° в 2,3 раза больше соответствующей константы для II, что, по мнению авторов, связано с большей прочностью атома H, находящегося в α-положении к двойной связи в II. Часть VI см. РЖХим, 1957, 4261.

З. Майзус

7214. **Исследование механизма и кинетики реакции гидролиза тиоацетамида.** **Розентал, Тейлор** (A study of the mechanism and kinetics of the thioacetamide hydrolysis reaction. Rosenthal Donald, Taylor T. Ivan), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2684—2690 (англ.)

Тиоацетамид (I) гидролизуется по р-ции 1-го порядка в CH_3COOH, NH_3 и H_2S. Р-ция катализируется к-тами и основаниями, причем в кислой среде р-ция идет в ≈ 100 раз быстрее, чем в щелочной. Найдено, что в обоих случаях тиоуксусная к-та является промежуточным в-вом. При увеличении кислотности р-ра скорость р-ции проходит через максимум при ≈ 4,5 *М* HCl и ≈4,0 *М* $HClO_4$ (35°).В кислом р-ре показано спектрофотометрически наличие протонированного иона I. Кинетич. данные согласуются с механизмом, включающим быстрое (константа скорости k_1) и обратимое присоединение H^4 k I с последующей стадией присоединения H_2O (константа скорости k_2), лимитирующей скорость р-ции. Эксперим. константы скорости k описываются эмпирич. ур-нием $\lg k = \lg k_2k_1 + \lg (H_3O^+) - \lg(1 + k_1h_0) + BC$, где h_0— антилогарифм от $-H_0$ (кислотная функция р-ра), C — конц-ия к-ты (*моль/л*), B — константа, зависящая от природы к-ты и гидролизуемого в-ва. Гидролиз ацетамида при 50° происходит, по-видимому, по тому же механизму и описывается аналогичным эмпирич. ур-нием.

А. Ревзин

7215. **Кинетический изотопный эффект C^{14} в реакции нуклеофильного обмена C^{14} йодметана и триэтиламина.** **Бендер, Хог** (Carbon-14 kinetic isotope effect in the nucleophilic displacement reaction of [^{14}C]-methyl iodide and triethylamine. Bender M. L., Hoeg D. F.), Chemistry and Industry, 1957, № 15, 463—464 (англ.)

Сравнивается кинетич. изотопный эффект C^{14} в р-циях, происходящих с разрывом и образованием связи одновременно (р-ции нуклеофильного обмена) с такими, в которых происходит только разрыв связи. В качестве примера р-ций 1-го типа выбрано взаимодействие C^{14}-йодметана с триэтиламином, для которого возможен теоретич. расчет. Обмен проводился при 25,05° в р-ре C_6H_6. Р-ция подчиняется ур-нию 2-го порядка с константой скорости $1{,}45 \cdot 10^{-3}$ *л/мольсек*. Эксперим. значение $K_{12}/K_{14} = 1{,}102 \pm 0{,}012$. Теоретич. расчет дает $K_{12}/K_{14} = 1{,}0962$. Кинетич. изотопный эффект такой же, как для р-ций, протекающих только с разрывом связи.

В. Маркович

7216. **Влияние строения, растворителя и солей на мономолекулярную реакцию.** **Лефлер, Лю Ши-гун** (Structural, solvent and salt effects in a unimolecular reaction. Leffler John E., Liu Shih-Kung), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 9, 1949—1952 (англ.)

Кинетика мономолекулярной р-ции триазоловой перегруппировки Димрота изучена для *п*-метокситриазола (I), *п*-метил- и *п*-бром-1-фенил-4-карбэтокси-5-гидрокси-1,2,3-триазолов в диметилформамиде и ацетонитриле в присутствии разных конц-ий 1,3,5-тринитробензола, Na-соли I, LiCl, $LiNO_3$, KNO_3, NH_4NO_3, $NaNO_3$ и $HClO_4$ при 2—50°. Скорость р-ции меньше для заместителей, легче отдающих электрон, и для р-рителей, лучше растворяющих триазол. В этих случаях скорость уменьшается главным образом за счет изменения энтальпии активации $\Delta H^{\neq}$. Р-ция замедляется в присутствии солей; ионы малого размера оказывают большее действие, которое вызвано главным образом изменениями энтропии активации $\Delta S^{\neq}$. Сильные к-ты не влияют на скорость. $\Delta H^{\neq}$ линейно зависит от $\Delta S^{\neq}$. Изокинетич. т-ра в случае влияния заместителей и р-рителей ~ 600° K, в случае солей ~ 240° K.

А. Ревзин

7217. **Кинетика и механизм образования азоксисоединений.** **Огата, Цутида, Такаги** (Kinetics and mechanism of the formation of azoxy compounds. Ogata Yoshiro, Tsuchida Ma-

4*

saru, Takagi Yasuo), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3397—3401 (англ.)

Кинетика конденсации фенилгидроксиламина (I) с нитробензолом (II) в атмосфере N_2 с образованием азоксибензола (III) изучалась спектрофотометрически в 70—100%-ном водн. CH_3OH в присутствии 0,00001—0,1 н. HCl при 20—50°. Скорость р-ции следует 1-му порядку относительно конц-ии I и II. Энергия и энтропия активации 10,8 *ккал/моль* и —32,5 энтр. ед. С увеличением кол-ва к-ты скорость р-ции в чистом CH_3OH несколько уменьшается, а в 70%-ном — возрастает. Авторы считают, что р-ция идет одновременно по двум механизмам, причем в нейтр. среде преобладает взаимодействие свободных I и II, а в кислой — конденсация I с протонированным II. При конденсации I с *п*-хлорнитробензолом и *п*-хлорфенилгидроксиламина с II образуется *п,п'*-дихлоразоксибензол, III и *п*-хлоразоксибензол. Авторы предполагают, что р-ции между *п*-замещенными I или II осложняются быстрым установлением равновесия между реагентами. А. Ревзин

7218. **Конденсация ксилолформальдегидных смол с анилином.** **Хуан Цин-юнь** (メタキシロール．ホルムアルデヒド樹脂とアニリンとの縮合反應性について．黄屋雲), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 7, 520—522 (японск.)

7219. **Метод производства сложных эфиров без катализатора при высокой температуре.** **Трандафиреску, Мисс, Спиреску** (Metoda de preparare a esterilor fara catalizator la temperatură ridicată. Trandafirescu Gh., Miss A., Spirescu Georgeta), Rev. chim., 1957, 8, № 4, 302—305 (рум.; рез. русск., нем.)

Описаны работы, в которых сделана попытка устранить катализатор в различных р-циях этерификации. При этом действие катализатора на скорость р-ции заменено повышением т-ры. Исследования, проведенные для бутилового эфира изоникотиновой к-ты, распространены также на приготовление пластификаторов группы сложных эфиров, при котором желательно получение выхода, близкого к расчетному, и исключение нейтрализационной фазы. Резюме авторов

7220. **Распад уротропина и его производных (фенолуротропиновые смолы). X. Распад дихлор- и *бис*-азофенилпроизводных 1,5-эндометилен-3,7-тетразоциклооктана под действием кислоты и стадия, определяющая скорость разложения. XI. Распад уротропина в буферном растворе. XII. Распад 1,3,5-тринитрозотриазоциклогексана под действием кислоты. XIII. Влияние константы скорости и присутствия нейтральной соли на распад уротропина под действием кислоты.** **Тада** (Decomposition reaction of hexamine and its derivatives. X. Decomposition reactions of dichloro- and bis(azophenyl) derivatives of 1,5-endomethylene-3,7-tetrazocyclooctane by acid. XI. Decomposition reaction of hexamethylenetetramine in buffer solution. XII. Decomposition reaction of 1,3,5-trinitroso-triazo-cyclohexane by acid. XIII. Consideration of the rate constant and neutral salt effect of the decomposition reaction of hexamethylene-tetramine by acid. Tada Hikoji), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 12, 924—925; 1954, 57, № 1, 37—40; № 4, 279—281; № 5, 369—370 (японск.)

Часть IX см. РЖХим, 1957, 11951.

7221. **К вопросу о спектроскопическом изучении реакции горения.** **Мальцев В. А., Русин А. Д., Татевский В. М.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 5, 1175—1176

Приводится изменение относительной конц-ии радикалов OH во времени, полученное по регистрации на быстро движущуюся пленку спектра поглощения при взрыве смеси $H_2 + O_2$. А. Соколик

7222. **Графический метод определения температур сгорания органических соединений.** **Маслов П. Г.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 5, 1063—1071 (рез. англ.)

Описывается графич. метод расчета т-р сгорания органич. соединений в открытых сосудах, основанный на предположении аддитивности по метиленовым группам для всех членов ур-ния теплового баланса и использующий термич. данные для двух членов данного гомологич. ряда. Приведены примеры практич. применения метода. См. также РЖХим, 1956, 53870; 1957, 50653, 65642. А. Соколик

7223. **Изучение горения сероводорода методом импульсного фотолиза и кинетической спектроскопии.** **Норриш, Зеленберг** (The combustion of hydrogen sulphide studies by flash photolysis and kinetic spectroscopy. Norrish R. G. W., Zeelenberg A. P.), Proc. Roy. Soc., 1957, A240, № 1222, 293—303 (англ.)

Импульсный фотолиз H_2S, $H_2S + O_2$, SO_2, S_2O_3 под действием Kr-лампы изучался путем регистрации спектров реакционной смеси по ходу превращения после вспышки. В смесях $H_2S + O_2$ после вспышки образуются радикалы SH или OH, установленные спектроскопически; конц-ия SH быстро падает во времени, причем это падение тем резче, чем выше конц-ия O_2 в смеси; падение конц-ии OH в конце превращения сопровождается появлением SO_2 и свечения. В смесях $H_2S + O_2$ в присутствии большого избытка инертного газа после вспышки происходит быстрое образование S_2O_3. При облучении H_2S образуется радикал SH, по мере падения конц-ии которого возникает спектр радикала S_2; исчезновение S_2 сопровождается образованием налета S на стенках реактора. При облучении SO_2 и S_2O_3 происходит быстрое исчезновение спектров этих газов. Присутствие инертного газа сильно замедляет первый процесс и не влияет на второй. Г. Королев

7224. **Ударные и детонационные волны.** **Кистяковский** (Stoß- und Detonationswellen. Kistiakowsky G. B.), Chimia, 1957, 11, № 5, 124—130 (нем.)

Обзорный доклад, освещающий вопросы релаксации в ударных волнах, кинетики р-ций диссоциации и равновесия в ударных волнах, структуры детонационной волны и двустадийности р-ций в детонационной волне. А. Соколик

7225. **Детонация и другие высокотемпературные явления при высоких давлениях. Введение.** **Патерсон** (Detonation and other high temperature phenomena at high pressures. Introduction. Paterson S.), Disc. Faraday Soc., 1956, № 22, 155—156. Discuss., 212—226 (англ.)

Краткое введение и дискуссия по различным вопросам детонации (Д): состояние в точке Чепмен-Жуге на основе непосредственного измерения увеличения плотности; скорость и структура Д в чистом C_2H_2; ур-ние состояния для Al при высоких давлениях. Распространение ударной волны через тонкие металлич. пластины; непосредственное измерение сжатия в стекле и пирексе при Д по поглощению рентгеновских лучей; определение максим. скорости Д в твердых ВВ; новая методика определения условий затухания Д; новые соображения об источнике бризантного эффекта Д; схема различных стадий перехода от инициирующего воспламенения к Д высокой скорости; о природе Д с низкой и высокой скоростью; исследование Д больших кристаллов ВВ. А. Соколик

7226. **Скорость диссоциации брома в ударных волнах.** **Палмер, Хорниг** (Rate of dissociation

of bromine in shock waves. P a l m e r H. B., H o r n i g D. F.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 1, 98—105 (англ.)

Изучалась диссоциация (Д) Br_2 при сжатии в ударной волне в ударной трубе, с секцией высокого давления, заполненной He, и секцией низкого давления, заполненной либо Br_2, либо смесью Br_2-Ar. Начальная скорость Д после сжатия определялась по наклону кривой на осциллограмме изменения поглощения света при 4390 А, во времени, а скорость уд. волны и соответствующее состояние газа после сжатия — по разнице во времени сигналов скачка поглощения в двух точках трубы на расстоянии 25 *см*. При т-рах сжатия 1200—2225° К константа скорости бимолекулярной р-ции Д при столкновениях Br_2 — Ar: $k_{Ar} = 2,52 \times 10^{11} T^{1/2} \exp(-30,69 \cdot 10^3 / RT)$ *см³/моль сек*. Если принять, что энергия Д может быть частично сообщена за счет вибрационной и ротационной энергии, то $k_{Ar} = 1,39 \times 10^{11} T^{1/2} (E_0 / RT)^{1,97} \exp(-E_0 / RT)$, где E_0 — энергия D Br_2. Для Д в бимолекулярных столкновениях $Br_2 - Br_2$ $k_{Br_2} = 2,7 \cdot 10^{11} T^{1/2} \exp(-29,21 \cdot 10^3 / RT)$, а с учетом энергии внутренних степеней свободы $k_{Br_2} = 5,98 \cdot 10^6 T^{1/2} (E_0 / RT)^{5,94} \exp(-E_0 / RT)$. Из сопоставления k_{Ar} и k_{Br_2} следует, что эффективность Br_2 при Д Br_2 больше, чем Ar. А. Соколик

7227. **Зависимость скорости детонации нитрометана от его начальной температуры. М у р г а и** (Dependence of the velocity of detonation of mitromethane on its initial temperature. M u r g a i M. P.), J. Appl. Phys., 1957, **28**, № 6, 745 (англ.)

В качестве причины наблюдавшегося уменьшения скорости детонации нитрометана с повышением начальной т-ры (РЖХим, 1957, 44097) с отрицательным температурным коэф. 3,7 *м/сек град* предполагается связанное с этим снижение плотности. Расчет дает для данного случая отрицательный температурный коэф. 4,5 *м/секград*. А. Соколик

7228. **Эффект интерференции при горении неподвижных капель *н*-гептана, этилового спирта и метилового спирта в воздухе. Р е к с, Ф у с, П е н н е р** (Interference effects during bunning in air for stationary n-heptane, ethyl alcohol, and methyl alcohol droplets. R e x J. F., F u h s A. E., P e n n e r S. S.), Jet Propuls., 1956, **26**, № 3, 179—187 (англ.)

Методом киносъемки исследовалось взаимное влияние горящих капель, подвешенных на кварцевых нитях. При данном расстоянии между каплями (C_0 = 0,020—1,47 *см*) для всех исследованных размеров капель (начальный диаметр D_0 = 0,097—0,212 *см*) выполняется квадратичный закон сгорания $D_0^2 - D^2 = kT$, где D — текущий диаметр капли, t — время, k = 0,0052—0,0150 *см²/сек* — константа испарения. Наиболее подробно исследован случай двух капель, для которых среднее значение k зависит от D_0 и C_0, причем имеется оптимальное значение C_0, соответствующее максимуму k. Дана критика существующей диффузионной теории горения капли. В. Басевич

7229. **Механизм горения нитроэфиров. Ш т е й н б е р г е р** (Mechanism of burning of nitrate esters. S t e i n b e r g e r R u d o l p h), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 205—211 (англ.)

Изучение профиля т-ры в пламенах жидких нитроэфиров (НЭ) с одновременным фотографированием пламени показало, что т-ра поверхности жидкости в пределах ошибки опыта остается равной комнатной и при удалении от поверхности в газовой фазе растет до т-ры пламени. Для смеси 30% тетранитрометана-30% CS_2-40% CCl_4 т-ра пламени выше, чем для НЭ, но скорость горения значительно ниже. Добавки в-в, содержащих H($CHCl_3$, CH_2Cl_2, $C_2H_4Cl_2$), значительно увеличивают скорость горения этой смеси. Скорость горения уменьшается при дейтеризации НЭ. Автор предполагает, что поверхность НЭ атакуется атомами H, диффундирующими из пламени, и начальной стадией горения является р-ция: $RR'CHONO_2 + H \rightarrow RR'CONO_2 + H_2$ (1). Энергия активации (1), вычисленная по измеренным скоростям горения, равна 1,6 *ккал/моль*. А. Борисов

7230. **Предварительные измерения задержки воспламенения в однокомпонентных ракетных моторах. К р о к к о, Г р е й, М а т т ь ю с** (Preliminary measurements of the combustion time lag in a monopropellant rocket motor. C r o c c o L u i g i, G r e y J e r r y, M a t t h e w s G e o r g e B.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 164—170 (англ.)

Авторы предлагают метод определения времени от начала впрыска до воспламенения путем измерения давления в камере и фазового смещения между давлениями в камере и в инжекторе при синусоидально меняющемся потоке впрыскиваемого в-ва. Даны предварительные результаты для горения окиси этилена. А. Борисов

7231. **Колебание фронта пламени между двумя неподобными каплями в двухкомпонентных жидких системах. М и с с** (Oscillation of the flame front between two unlike droplets in a bipropellant liquid system. M i e s s e C. C.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 190—195 (англ.)

Пламя между каплями топлива и окислителя, находящимися на фиксированном расстоянии одна от другой, рассматривается в предположения, что капли сферические, фронт пламени бесконечно тонок и горение контролируется только массовым потоком паров к фронту пламени. Получено ур-ние, связывающее время и положение пламени, и даются его решения в нулевом и первом приближениях. Из решения следует, что возможны колебания пламени между каплями с любой частотой и что частота уменьшается с ростом расстояния между каплями и растет с увеличением отношения размеров капель топлива и окислителя. Область безусловной стабильности увеличивается с уменьшением любой из капель. А. Борисов

7232. **Изучение горения частичек угля в пламенах и кипящих слоях. Я г и, К у н и** (Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds. Y a g i S a k a e, K u n i i D a i z o), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 231—244 (англ.)

Приведены ур-ния и графики для вычисления скорости горения частицы углерода в пламенах и кипящих слоях, в которые частицы угля непрерывно поступают, частично сгорают и выходят из слоя. Для кипящих слоев разобраны 2 случая: для частиц чистого угля, изменяющих свой радиус за время нахождения в слое, и для частиц с постоянным радиусом. Выведены выражения для скорости выхода из слоя и времени нахождения частиц в слое, хорошо согласующиеся с опытом. А. Борисов

7233. **Механизм горения углерода. В и к к е** (Contributions to the combustion mechanism of carbon. W i c k e E.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954, New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 245—252 (англ.)

Для двух типов угля с различной пористостью измерены увеличение поверхности кусков угля при газификации угля углекислым газом и энергии активации (E) горения угля с O_2 и газификации углекислым

газом с учетом диффузии в порах. E для обоих типов угля одинаковы. Добавки $POCl_3$, ингибирующего гомог. горение CO, значительно снижают скорость поверхностного горения угля. А. Борисов

7234. **Скорость горения распыленного угля в струйном потоке. Садзи** (Combustion rate of pulverized coal in a jet stream. Saji Kenjiro), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 252—260 (англ.)

Для полностью турбулентного квазицилиндрич.-факела получено выражение, связывающее средний по сечению размер горящих частиц угля с расстоянием. С учетом распределения частиц по размерам получено ур-ние для доли несгоревших частиц в зависимости от пройденного частицами расстояния. Эксперим. измерение скорости горения и размеров частиц для 3 типов угля показало, что полученные ф-лы справедливы для турбулентных факелов при горении в неограниченном пространстве и в больших сосудах. А. Борисов

7235. **Предпламенные реакции и воспламенение пиротехнической системы $Zn — C_6Cl_6 — KClO_4$. Гордон, Кемпбелл** (Pre-ignition and ignition reactions of the pyrotechnic system $Zn — C_6Cl_6 — KClO_4$, Gordon Saul, Campbell Clement), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York. Reinhold Publ. Corp., 1955, 277—284 (англ.)

Определялись разность т-р между исследуемой смесью $Zn — C_6Cl_6 — KClO_4$ и нагреваемым одновременно с ней инертным в-вом, т-ра и время воспламенения, теплота р-ции и кол-во образующихся CO и CO_2. Из полученных результатов делается вывод, что в системе протекают р-ции $3Zn + C_6Cl_6 \rightarrow 3ZnCl_2 + 6C$; $4C + KClO_4 \rightarrow KCl + 4CO(+CO_2)$; $4Zn + KClO_4 \rightarrow KCl + 4ZnO$. А. Борисов

7236. **Гетерогенное горение. Хоттел, Олтман, Эргюн, Вильямс** (Heterogeneous burning. Hottel Hoyt C., Altman David, Ergun Sabri, Williams Glenn C.), 5th Sympos. (Internat.) Combust. 1954. New York, Reinhold Publ. Corp., 1955, 795—798 (англ.)

7237. **О влиянии природы катиона на термическое разложение оксалатов. Корниенко В. П.**, Укр. хим. ж., 1957, 23, № 2, 159—167

При атмосферном давлении изучена кинетика термич. разложения необезвоженных кристаллогидратов оксалатов (I) Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn. Автор относит изученные р-ции к одному типу, так как первичным хим. актом всех этих р-ций он считает образование MO и продуктов распада радикала I. За характеристику термич. устойчивости I принята т-ра равного времени разложения. Подтвержден сделанный ранее вывод (Укр. хим. ж., 1952, 18, 579), что скорость термич. разложения однотипных солей определяется поляризующим действием катиона. Автор считает, что значение опытной энергии активации разложения изученных солей в 1-ом приближении не зависит от природы катиона и равно ~42 *ккал/моль*; скорость разложения I определяется изменением свободной энергии р-ций. Л. Березкина

7238. **Кинетика окисления хрома. Гулбрансен, Андрю** (Kinetics of the oxidation of chromium. Gulbransen Earl A., Andrew Kenneth F.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 6, 334—338 (англ.)

При 700—1100° методом микровзвешивания изучено окисление чистого Cr. При 700—950° полученные кинетич. данные удовлетворительно описываются параболич. ур-нием. При т-рах >900° и толщине окисной пленки ~ 4800 A наблюдается временное возрастание скорости окисления, исчезающее при дальнейшем увеличении толщины пленки. При т-рах ⩾1050° и толщине окисной пленки ~ 42 000 A скорость окисления значительно возрастает, что указывает на потерю пленкой ее защитной роли. Зависимость логарифма константы скорости (K) от $1/T$ выражается двумя прямыми отрезками с переходным участком между ними. При 700—900° энергия активации $E = 37\,500$ *кал/моль* и энтропия активации $S = -5{,}3$ энтр. ед., при 1000—1100° $E = 59\,400$ *кал/моль* и $S = +6{,}2$ энтр. ед. Сделан вывод о том, что неокисляемость хрома связана с высоким давлением его паров при т-рах >900°. См. также РЖХим, 1955, 25325. Л. Березкина

7239. **Окисление циркония в интервале 400—800°. Гулбрансен, Андрю** (Oxidation of zirconium between 400° and 800° C. Gulbransen Earl A., Andrew Kenneth F.), J. Metals, 1957, 9, № 4, Sec. 2, 394—400 (англ.)

Весовым методом исследована кинетика окисления Zr при 400—800° в атмосфере чистого O_2 при давл. 7,6 *мм* рт. ст. Эксперим. зависимость «привес — время» для механически полированных образцов хорошо согласуется с ур-нием $W^3 = At + C$, где W — привес в $\mu г$, t — время в мин., A, C — постоянные. Окисление химически полированных образцов протекает медленнее и подчиняется параболич. зависимости с энергией активации (в *кал/моль*) при 200—525° 18 200, при 525—800° 28 600. Окисная пленка плотно прилегает к основе вплоть до 800°. При более высоких т-рах отмечено самовозгорание Zr. Теоретич. расчеты, базирующиеся на предположении о диффузии иона Zr по катионным вакансиям, приводят к результатам, удовлетворительно согласующимся с опытными данными. Л. А.

7240. **Реакция циркония с водяным паром при давлениях ниже атмосферного. Маллетт, Олбрект, Беннетт** (Reaction of zirconium with water vapor at subatmospheric pressures. Mallett M. W., Albrecht W. M., Bennett R. E.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 6, 349—352 (англ.)

Весовым методом исследована кинетика взаимодействия чистого Zr с паром H_2O при давл. 33 *мм* рт. ст. и 300—600°. Скорость р-ции подчиняется куб. ур-нию $\omega^3 = kt$, где ω — увеличение веса образца в $\mu г$ на 1 $см^2$, t — время, k — константа скорости. Энергия активации равна 29 700 ± 700 *кал/моль*. По данным рентгеновского анализа образующаяся окисная пленка состоит из монокл. ZrO_2, являющейся, как показывает измерение термо-э. д. с., полупроводником n-типа. Сделан вывод, что механизм образования окисной пленки на Zr в изученной р-ции такой же, как при р-ции Zr с O_2. Л. Березкина

7241. **Химические реакции водных смесей гидроокиси кальция и кремнезема. Гринберг** (The chemical reactions of calcium hydroxide, silica and water mixtures at 82°. Greenberg Sidney A.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 3, 373—374 (англ.)

Изучена хим. р-ция $Ca(OH)_2$ с колл. р-рами 4 различных образцов SiO_2 в присутствии избытка воды. Во время р-ции периодически исследовался состав жидкой фазы (по значениям pH и электропроводности смеси) и твердых продуктов р-ции (при помощи рентгеноструктурного и дифференциального термич. анализов и измерения уд. поверхностей и потерь в весе). Показано, что в твердых продуктах р-ции с участием 3 изученных образцов SiO_2 содержится тоберморит. Авторы считают, что р-ция протекает не в р-ре, а непосредственно в твердой фазе. Предложен механизм образования тоберморита, согласно которому первой стадией р-ции является хемосорбция $Ca(OH)_2$ на SiO_2. Л. Березкина

7242. **Современное состояние теории катализа.** Майрих (Dnešni stav theorie katalysy. Majrich Antonin), Chem. prumysl, 1957, 7, № 7, 356—359 (чешск.)

Обзорная статья. Библ. 8 назв. А. Ш.

7243. **Рассмотрение адсорбции атомов с помощью метода молекулярных орбит в приближении ЛКАО. II. Адсорбция атомарного водорода на поверхности щелочных металлов. 2.** Фуэки, Ясумори, Сида (一次元原子列模型による原子吸着の取報い. 第2報. アルカリ金属表面における水素原子の吸着. その. 2 笛木賢二, 安盛岩雄, 志田正二), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 6, 625—631 (японск.)

Часть 1 см. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1952, 73, 892.

7244. **Пористая структура титаносиликагелей и алюмосиликагелей и их каталитическая активность.** Растрененко А. И., Неймарк И. Е. Ж. физ. химии, 1957, 31, № 4, 874—881 (рез. англ.)

Изучена пористая структура различных образцов титаносиликагелей (I), содержащих 13 и 22% TiO_2, и алюмосиликагелей (II), содержащих 6% Al_2O_3, а также их каталитич. активность при дегидратирующем разложении HCOOH в проточной системе при 200—400°. Исследованы образцы I и II, обладающие при одном и том же составе различной пористостью, вычисленной из изотерм адсорбции и десорбции метилового спирта; преобладающий радиус пор r колеблется от 10 до $<$10A, величина уд. поверхности мало изменяется с изменением r. При 200° степень разложения HCOOH больше на тонкопористых образцах, уд. производительность (кол-во разложенной HCOOH, отнесенное к единице поверхности в единицу времени) практически не зависит от пористости образца; при более высоких т-рах наиболее производительны крупнопористые образцы. При уменьшении размеров тонкопористых зерен I от 2—3 до 0,05—0,10 *мм* уд. производительность возрастает, но не достигает активности крупнопористых образцов. Прокаливание тонкопористых образцов I при 700—800° приводит к уменьшению уд. поверхности и степени разложения HCOOH и к увеличению уд. производительности. Авторы отмечают, что наиболее полно используется поверхность крупнопористых образцов, тонкие поры размером 10^{-6}—10^{-7} *см* не обеспечивают кинетич. режима р-ции. Прокаливание приводит к исчезновению тонких пор, за счет чего оставшаяся поверхность становится более доступной. С. Киперман

7245. **Кинетика реакций на стареющих катализаторах.** Добычин Д. П., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 4, 546—552

Даны частные решения кинетич. ур-ний для процессов 1-го порядка на стареющих катализаторах. Для неподвижного слоя катализатора из общего ур-ния, данного О. М. Тодесом (Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1946, 5, 483) получено в случае линейного падения активности со временем до достижения некоторой постоянной активности: $C_{(x,t)} = C_0 \exp\{-(a_0 - \alpha t + \alpha\tau/2)\tau\}$, где C_0 — начальная конц-ия исходного в-ва на входе в реактор, $C_{(x,t)}$ — конц-ия исходного в-ва на выходе из реактора, x — длина слоя катализатора, t — время, τ — время контактирования, a_0 — начальная активность, α — коэффициент. После момента времени $t = t_0$, т. е. после достижения постоянной активности a_k $C_{(x,t)} = C_0 \exp\{-a_k\tau\}$. В случае экспоненциального падения активности со временем $C_{(x,t)} = C_0 \exp\{-(a_0/\alpha) \times e^{-\alpha t}(e^{\alpha\tau} - 1)\}$. Для движущегося слоя катализатора в случае экспоненциального падения его активности при работе $C_L = C_0 \exp\{-(\alpha_0\tau/\alpha v)(1 - e^{-x\theta})\}$, где C_L — конц-ия исходного в-ва на выходе из реактора, v — время пребывания катализатора в реакторе. А. Дулов

7246. **О стационарных состояниях экзотермических реакций газов на пористых катализаторах.** Викке (Über die stationären Zustände exothermer Gasreaktionen an porösen Katalysatoren. Wicke E.), Chem.-Ingr-Techn, 1957, 29, № 5, 305—311 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрено влияние процессов переноса в-ва и тепла на скорость экзотермич. газовых р-ций в присутствии пористых катализаторов (К). Колич. закономерности влияния процессов переноса в-ва на скорость р-ции на пористом К в изотермич. условиях рассмотрены на примере р-ции 1-го порядка. Показано, что увеличение пористости и величины внутренней поверхности К приводит к снижению т-ры газа, начиная с которой наступает значительный перегрев К, вызванный недостаточной скоростью теплоотвода по сравнению со скоростью выделения тепла при экзотермич. р-ции. Для р-ций, протекающих в адиабатич. условиях, показано, что перенос тепла вдоль слоя К приводит к нестабильности зоны перегрева К и перемещению ее в направлении к началу слоя К; это перемещение ускоряется с увеличением скорости подачи газа. Рассмотренные закономерности влияния процессов переноса в-ва и тепла распространяются также на р-ции взаимодействия газов с твердыми в-вами (напр., горение кокса). М. Сахаров

7247. **О повышении каталитической активности γ-облучением.** Тейлор, Кон (An enhancement of catalytic activity by gamma radiation. Taylor Ellison H., Kohn Harold W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 252—253 (англ.)

Изучено влияние γ-излучения Co^{60} ($2 \cdot 10^{17}$ *эв* на 1 *г* катализатора (К) в 1 мин.) на активность (А) γ-Al_2O_3 в р-ции обмена H_2—D_2 при —78°. 30-минутное облучение активных К перед опытом приводит к возрастанию А в ~7 раз; при стоянии этого К при комнатной т-ре в течение 2—4 дней А его падает до начального уровня, но может быть снова увеличена повторным облучением. Малоактивные К обнаруживают после облучения резкий рост А (в несколько тысяч раз), но затем А быстро спадает даже при —78°. Показано, что независимо от того, облучают ли К до начала р-ции или во время ее проведения, рост А примерно одинаков, и, следовательно, действие облучения нельзя объяснить фотосенсибилизацией. Авторы связывают наблюдаемый рост А с полупроводниковыми свойствами γ-Al_2O_3. Г. Леви

7248. **Зависимость каталитической активности алюмосиликатных катализаторов от их обменной способности и структуры.** Матерова Е. А., Клюкина Н. Г., Уч. зап. ЛГУ, 1957, № 211, 179—187

Сопоставлены величины обменной способности (определенной по поглощению ионов Ва), уд. поверхности (по адсорбции метиленовой сини), пористости (из кривых сорбции паров воды и толуола) и каталитич. активности (по крекингу соляра при 450 и 475°) саратовских глауконита (I), глины (II), опоки (III), глуховского каолина (IV) и искусств. пермутита (V), предварительно обработанных 0,1 н. р-ром HCl, и технич. катализаторов Гудри (VI) и Л-5 (VII). Обменная способность возрастает в ряду III—I—IV—II—VI—VII—V, активность и уд. поверхность в этом ряду проходят через максимум (для VI), суммарный объем пор проходит через минимум (для I). Авторы разделяют исследованные образцы по их структуре на катализаторы с грубой структурой скелета, преимущественно экстрамицеллярным поглощением и меньшей активностью (I, II, III, IV) и более активные

катализаторы с тонкой структурой и преимущественно интермицеллярным поглощением (V, VII); VI занимает промежуточное положение. С. Киперман

7249. Каталитическая конверсия метана с водяным паром, кислородом и углекислотой. Лейбуш А. Г. В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 115—125

Изучены р-ции каталитич. конверсии CH_4 паром H_2O, O_2, CO_2 и их смесями. Найдено, что наиболее активными являются Ni-катализаторы (К), промотированные окислами Al, Mg или Cr. К легко отравляются серой и при том тем меньшими кол-вами ее, чем ниже конц-ия H_2 и т-ра в реакционной смеси. При термич. распаде CH_4 образуется углерод, отлагающийся в порах К, и значительно понижается его активность. При конверсии CH_4 с H_2O или CO_2 временного обуглероживания контактов при 2-кратном избытке H_2O или CO_2 не наблюдается; с понижением избытка окислителя оно становится заметным уже при 400°. При 600—800° при любом носителе (включая корунд) обуглероживание приводит к превращению зерен К за 2—3 часа работы в порошок за счет разрыва пор отлагающейся в них сажей. При 1000—1100° отложение углерода происходит не в виде аморфной сажи, а в виде графита, плотно закрывающего доступ CH_4 в поры, что предохраняет зерна К от разрушения. При высоких т-рах с повышением кол-ва окислителя в подаваемой смеси обуглероживание прекращается и активность К восстанавливается. Показано, что при каталитич. конверсии CH_4 с водяным паром, O_2 и CO_2 устанавливается равновесие $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 + 9{,}8$ *ккал*. Это позволило разработать простой способ расчета состава конвертированного газа для самых разнообразных условий. Г. Леви

7250. Окисление — восстановление никеля в процессе конверсии метана. Корнилов Б. П., Лейбуш А. Г., Тр. Гос. н.-и. и проект. ин-та азот. пром-сти, 1956, вып. 6, 65—80

Установлено, что при конверсии CH_4 паром H_2O или O_2 (или их смесями) каталитич. активностью (КА) обладает только металлич. Ni, а не его окислы. Нанесенный на шамот Ni-катализатор, промотированный трудновосстанавливаемыми окислами (напр. Cr_2O_3), при длительной обработке окислителями (пары H_2O, воздух, чистый O_2) при 600—1000° теряет КА; при возобновлении конверсии CH_4 с нормальным содержанием окислителей при той же т-ре активность катализатора восстанавливается за 15—30 мин. При т-рах >800° окисленный катализатор дезактивируется. При 900—1000° КА восстанавливается при введении CS_2 в количестве эквивалентном 8—50 *мг* S на 1 *м*³ исходного газа. Непромотированный Ni-катализатор, нанесенный на шамот, имеет меньшую исходную КА и более чувствителен к окислению. Ni-катализаторы на носителе, не содержащем SiO_2, окисленные при 600 и 800°, восстанавливаются описанным выше образом только при повышении т-ры до ~ 800—900°. При 1000—1100° окисление вызывает кратковременное понижение КА, за которым следует быстрое и устойчивое восстановление КА. Авторы считают, что потеря КА объясняется образованием силикатов Ni в результате взаимодействия Ni с SiO_2 носителя. Г. Леви

7251. Катализ парофазного гидролиза галоидопроизводных органических соединений. II. Обратимость реакции парофазного гидролиза хлорбензола. Наумов А. И., Гейдельберг Э. И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2036—2039

Изучена р-ция взаимодействия фенола с хлористым водородом в присутствии фосфатного катализатора в паровой фазе. Показано, что эта р-ция протекает быстрее, чем р-ция гидролиза хлорбензола в фенол (в сходных условиях). Впервые экспериментально определена константа равновесия, р-ции этерификации. Часть I см. РЖХим, 1957, 18634. Резюме авторов

7252. Исследования реакций в проточных системах вдоль слоя катализатора с помощью парофазной хроматографии. I. Разложение метанола на кобальтовом катализаторе Фишера — Тропша. Дарби, Кембалл (Investigations of reactions along the catalyst bed in flow systems by vapour phase chromatography. Part 1. The decomposition of methanol on a cobalt Fischer-Tropsch catalyst. Darby P. W., Kemball C.), Trans. Faraday Soc., 1957, 53, № 6, 832—840 (англ.)

При 163—210° изучено разложение CH_3OH на катализаторе состава Co : ThO_2 : MgO : кизельгур = = 100 : 6 : 3 : 200 в присутствии N_2. Продукты р-ции отбирались по ходу газа в 6 местах, через каждые 10 *см* слоя катализатора для анализа парофазным методом. Во всех пробах обнаружены только H_2 и CO в соотношении 2 : 1, кол-во образующихся углеводородов и других продуктов составляет <1%. Скорость р-ции выражается ур-нием $-d[CH_3OH]/dt = k[CH_3OH]/\{1 + b[CO]\}$, где k и b — постоянные. Добавление H_2 не влияет на скорость р-ции, но способствует образованию CH_4, по мнению авторов, за счет р-ции $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$. Энергия активации, вычисленная из начальных скоростей р-ции, равна 28,2 ± 1,6 *ккал/моль*. Авторы полагают, что р-ция лимитируется скоростью адсорбции CH_3OH или разрывом связей адсорбированного CH_3OH. При этом существенную роль, по мнению авторов, может играть образование поверхностных комплексов типа CH_2O. С. Киперман

7253. Кинетика каталитического синтеза метанола. Чередниченко В. М., Темкин М. И., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 5, 1072-1090 (рез. англ.)

Изучена кинетика синтеза CH_3OH из CO и H_2 в циркуляционной системе при 184—302°, давл. 112—640 *мм* рт. ст., в присутствии окисного Zn-Cr-катализатора. Скорость р-ции ω отвечает ур-нию $\omega = k_1 C_{H_2} C_{CO}^{0,6} / C_{CH_3OH} \cdots$ (1), где k_1 — постоянная, C_{H_2}, C_{CO}, C_{CH_3OH} — конц-ии компонентов р-ции у внутренней поверхности катализатора. Кажущаяся энергия активации равна 32 *ккал/моль*. Р-ция протекает в кинетич. области в случае размеров зерен катализатора 0,7 *мм* и во внутренне-диффузионной области при размере зерен 4 *мм*; в последнем случае скорость р-ции тормозится кнудсеновской диффузией CH_3OH в порах катализатора (размером ~ 20 Å). Выход CO_2 при побочной р-ции $2CO = CO_2 + C$ пропорционален времени контакта и не зависит от размеров зерен катализатора и от C_{H_2} и возрастает при увеличении C_{CO}. Согласно расчету в промышленных условиях процесс осуществляется в переходной области, между кинетической и внутренне-диффузионной. Ур-ние (1), как указывают авторы, качественно согласуется с предположением о том, что скорость р-ции определяется скоростью адсорбции CO или H_2, а торможение р-ции метанолом обусловлено установлением адсорбционно-хим. равновесия CO (адс.) + H_2 (газ.) = CH_3OH (газ.). С. Киперман

7254. Исследование основных реакций синтеза Фишера — Тропша путем расчета баланса реакций. Вейнгертнер, Дешпанце, Рамачарйулу (Studies on the fundamental reactions of the fischer — Tropsch synthesis from reaction balances. Wiengaertner E., Deshpande P. K., Ramacharyulu M.), J. Indian Inst. Sci., 1957, AB39, A56 — A75 (англ.)

Предложена развернутая стадийная схема каталитич. р-ций смесей CO и H_2 на металлах (Fe, Co, Ru).

Все р-ции начинаются с хемосорбции CO и H_2; допускается промежуточное образование радикала CH_2 и других активных форм. Разбирается вопрос об относительном участии в синтезах исходного H_2 и H_2, образующегося при побочных р-циях. Последний играет существенную роль в р-циях на Fe-катализаторе. Найдено, что при низких т-рах и малом значении отношения H_2 : CO, когда р-ции, завершающие синтез, заторможены, в значительных кол-вах образуются продукты р-ций, являющихся при обычных условиях промежуточными процессами (образование карбонилов, коксование, оксореакция и последующее восстановление альдегидов, прямой синтез CH_3OH).

В. Фролов

7255. **Количественная кинетика в гетерогенном катализе. Гидрогенизация пиридина и дегидрогенизация тетралина на никеле. Ревилла, Юнгерс** (La cinétique quantitative en catalyse hétérogène. L'hydrogénation de la pyridine et la déshydrogénation de la tétraline sur le nickel. Révilla Téodora, Jungers Joseph C.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 5, 643—648 (франц.)

Скорости гидрогенизации пиридина (1) дегидрогенизации тетралина (2) в жидкой фазе на скелетном Ni-катализаторе подчиняются кинетич. закономерностям, вытекающим из представлений Ленгмюра — Хиншельвуда — Шваба и позволяющим, как показано ранее (РЖХим, 1955, 7186), определить отношение адсорбционных коэф. b_y/b_r продукта р-ции и исходного в-ва. Для р-ции (1) с повышением т-ры от 140 до 200° b_y/b_r растет от 0,3 до 0,9, что отвечает разности теплот адсорбции пиперидина и пиридина 7500 *кал/моль*; энергия активации равна 19 500 *кал/моль*. Для р-ции (2) с повышением т-ры от 165 до 212° b_y/b_r падает от 60 до 19, что отвечает разности теплот адсорбции тетралина и нафталина 10 000 *кал*; энергия активации равна 18 500 *кал/моль*. При 165—200° в случае р-ции (2) обратная скорость р-ции линейно зависит от отношения конц-ии продукта р-ции и исходного в-ва; при 208—216° наблюдается отклонение этой зависимости от прямолинейной, по мнению авторов, обусловленное побочными р-циями.

С. Киперман

7256. **Кинетика и последовательность гидрирования связей в перекисных соединениях на никелевом катализаторе. Баландин А. А., Никифорова Н. В., Фрейдлин Л. Х.**, Докл. АН СССР, 1957, 112, № 4, 649—652

В р-рах этилового спирта, бензола и толуола при $p = 1$ *ат* и 5—30° на скелетном Ni проведено жидкофазное гидрирование гидроперекиси изопропилбензола, этилфенилизопропилперекиси, гидроперекиси тетралина, гидроперекиси 3-метил-1-бутина, гидроперекиси циклогексена, перекиси бензоила, третичного бутилпербензоата, перекиси *n*-нитробензоила и дитретичной бутилперекиси. Указано, что последовательность гидрирования различных функциональных групп в перекисных соединениях согласуется с предсказаниями, сделанными на основе мультиплетной теории. В первую очередь гидрируется нитрогруппа, затем перекисная группа, далее первая связь в группе C≡C, затем π-связь в группе C=C и, наконец, труднее всего проходит гидрогенолиз связей C—O и C—C. Энергии активации гидрирования этих соединений 2—10 *ккал/моль*. По мнению авторов, наблюдаемая последовательность гидрирования позволяет считать, что гидрирование непредельных перекисей может служить каталитич. методом получения непредельных спиртов.

В. Вассерберг

7257. **Каталитическая дегидратация спиртов над безводным сульфатом магния. Баландин А. А., Турова-Поляк М. Б., Агрономов А. Е., Хорлина И. М., Конькова Л. С.**, Докл. АН СССР, 1957, 114, № 4, 773—776

Дегидратация циклогексанола, циклопентанола, пентанола-2 и пропанола-2 в паровой фазе при 400—410° и объемной скорости 0, 4 в присутствии безводн. $MgSO_4$ протекает практически нацело. Кажущиеся энергии активации в интервале 360—400° равны 14 370—15 910 *кал/моль*, что, по мнению авторов, обусловлено либо одинаковой ориентацией молекул спиртов относительно поверхности катализатора, либо тем, что все эти р-ции лимитируются десорбцией воды. Дегидратация циклогексанола идет только до циклогексена, побочные продукты отсутствуют, активность катализатора при 400° не снижается на протяжении 500 час., а при т-рах 270—330° постепенно снижается после 80 час. работы; при этом энергия активации повышается до 18 200 *кал/моль*. Так как при дезактивации катализатора уд. поверхность его не изменяется, авторы предполагают, что дезактивация связана не с изменением структуры катализатора, а с образованием фазы смешанного состава $MgSO_4 \cdot H_2O$, обладающей меньшей каталитич. активностью.

С. Киперман

7258. **Кинетика каталитического восстановления органических перекисей и гидроперекисей. Сообщение 1. Гидрирование гидроперекиси изопропилбензола, этилфенилизопропилперекиси и гидроперекиси тетралина. Баландин А. А., Фрейдлин Л. Х., Никифорова Н. В.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 4, 443—450

Исследована кинетика гидрирования гидроперекиси изопропилбензола (I), этилфенилизопропилперекиси (II), гидроперекиси тетралина (III) и дитретичнобутилперекиси, растворенных в CH_3OH, C_2H_5OH, $C_6H_{13}OH$, C_6H_{12}, C_6H_6 или декалине. Р-ции проводили в стеклянных сосудах при $p = 1$ *ат* и 5—50° над скелетными Ni-катализаторами и Pd-чернью. Почти во всех случаях наблюдается нулевой порядок, продуктами р-ции являются соответствующие спирты, кажущиеся энергии активации для гидрирования I и II в р-ре CH_3OH на Ni составляют 5,0 и 5,4 *ккал/моль* соответственно. На скорость р-ции влияют как природа и строение заместителей, так и характер р-рителя: в C_2H_5OH скорость р-ции в 8—12 раз больше, чем в других р-рителях. При гидрировании I отмечено торможение продуктами р-ции. Авторы указывают, что полученные результаты находятся в соответствии с расчетами, проведенными на основе мультиплетной теории.

В. Вассерберг

7259. **Кинетика конверсии уксусной и масляной кислот до кетонов. Фальковский В. Б., Флоринский О. Н.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 4, 893—895 (рез. англ.)

Каталитическая конверсия уксусной к-ты в ацетон и масляной к-ты в дипропилкетон на окиси церия, нанесенной на пемзу, в проточной системе при 275—375° и атмосферном давлении характеризуются кинетич. ур-нием 1-го порядка. Энергия активации обеих р-ций равна 31 *ккал/моль*, что, по мнению авторов, свидетельствует о протекании исследованных процессов в кинетич. области.

С. Киперман

7260. **Исследование расщепления молекул при каталитической гидрогенизации. XI. Каталитическая гидрогенизация галогенозамещенных ароматических нитрилов. Мукаи, Ватанабе, Хата. XII. Систематические исследования каталитической гидрогенизации ароматических нитрилов в паровой фазе. 1. Тонака, Ватанабе, Хата. XIII. Изучение расщепления молекул при каталитической гидрогенизации. Каталитическая гидрогенизация *n*- и *o*-аминобензонитрилов. XIV. Наложение влияний нитро- и аминогрупп при каталитической гидрогени-**

зации ароматических нитрилов. XI. Каталитическая гидрогенизация бензилцианида. Ватанабэ (接觸的水素化による分子の開裂に關する研究.第 11 報. ハロゲン置換芳香族ニトリルの接觸的水素化. 向井淳二, 渡邊健一, 畑一夫. 第 12 報. 芳振族ニトリルの氣相接觸的水素化の基礎的研究,田中英, 渡邊健一, 畑一夫. 第 13 報.*p*-および*o*- アミノベンゾニトリルの接觸的水素化. 第14 報. 芳香族ニトリルの接觸的水素化におけるニトロ基およびアミノ基の妨害作用. 第15 報, シアン化ベンジルの接觸的水素化. 渡邊健一), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 12, 1354—1357; 1392—1396;1956, **77**, № 2, 221—224; 225—229; № 6, 977—980 (японск.)

XI. При гидрогенизации *n*-бромбензонитрила на том же катализаторе (К) части VII—X, РЖХим, 1958, 3902 почти не происходит отщепления нитрилового радикала. При гидрогенизации *n*-хлорбензонитрила отщепление нитрилового радикала происходит, хотя и с трудом. Отщеплению радикала препятствует то, что галоид, замещающий H в бензольном ядре, отрывается и образует хим. соединение с К, отравляя последний. Br отщепляется легче, чем Cl, легче реагирует с К и отравляет его.

XII. Изучена кинетика гидрогенизации бензонитрила на том же К (см. часть VII) при 200—400°. Р-ция идет через промежуточное образование бензиламина, который далее, путем деструктивной гидрогенизации, превращается в толуол и NH_3. Дана стадийная схема процесса.

XIII. Исследованы продукты гидрогенизации *n*-(I) и *o*-аминобензонитрила (II) на том же К (см. часть VII). При гидрогенизации I максим. выход *n*-толуидина (при 330°) ~80%. Побочные р-ции почти не идут, образуются только малые кол-ва анилина и белого кристаллич. в-ва с высокой т-рой плавления. При гидрогенизации II максим. выход *o*-толуидина (при 300°) ~ 9%. Преобладает образование анилина: при 260°~13%, при 350° ~ 52%. Кинетика р-ции аналогична кинетике гидрогенизации нитробензонитрила; образуются желтые кристаллич. в-ва с т. пл. 324°. Тормозящее влияние замещающей аминогруппы мало при гидрогенизации I, и очень сильно — при гидрогенизации II.

XIV. Изучены тормозящие воздействия нитро- и аминорадикалов на каталитич. гидрогенизацию *м*-, *n*- и *o*-аминобензонитрила. К тот же, что в части VII.

XV. На том же К (см. часть VII) проведена гидрогенизация бензилцианида (III) при 240—300°. При 240° установлено образование этилбензола с максим. выходом 33,3%. При 240—280° образуется β-фенилэтиламин с максим. выходом 17,4% при 240°. Отмечены различия в характере гидрогенизации III и I и II (см. часть XIII). Л. Левин

7261. Гетерогенный катализ. Изд. 3 е. Гриффит, Марч (Contact catalysis. 3rd ed. Griffith Roland Hall, March Jóhn David Francis. London, Oxford Univ. Press, 1957, X 299 pp., ill., 50 sh.) (англ.)

7262 Д. Усовершенствование методов изучения реакций твердых минералов. Применение к термическим превращениям гидратов алюминия. Готон (Perfectionnements des méthodes d'étude des réactions du solide minéral. Application aux transformation thermique des hydrates d'alumine. Goton Roland. Thèse doct. Univ. Lyon, 1955) (франц.)

См. также: Кинетика и механизмы р-ций 7796, 7804, 7805, 7810, 7813, 7814, 7817, 7824. Гетерогенный органич. катализ: 7833, 7834. Произ-во и св-ва катализаторов 7333, 8875, 9257, 9362, 9833—9839, 10193. Каталитические процессы 8892, 9352, 9353.

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ФОТОХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

7263. Фотохимическое сульфоокисление *н*-гептана газообразными сернистым ангидридом и кислородом. Топчиев А. В., Цигуро Г. М., Грязнов Г. В., Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 6, 1302—1305

Через *н*-гептан, находившийся в кварцевой трубке с обратным холодильником, при 20° барботировалась смесь O_2 с SO_2 при облучении светом лампы ПРК-2 (3635 А). Жидкие продукты р-ции содержали (вес. %): $C_7H_{15}SO_3H$ 67, $C_7H_{14}(SO_3H)_2$ 5—6, $C_7H_{15}OH$ 5—9, H_2SO_4 18. Выход продуктов не зависит от конц-ии O_2 и SO_2 в газе и прямо пропорционален времени барботирования. Толуол ингибирует р-цию. Промежуточными продуктами являются гептансульфиновые к-ты, окисляющиеся до гептансульфокислот. Определено строение гептанмоносульфокислоты, которая представляет собой $CH_3(CH_2)_4CHSO_3HCH_3$. Описан синтез бензилтиурониевой соли гептансульфокислоты. Рассматривается возможный механизм процесса. Г. Л.

7264. Световые реакции тетразоловых соединений. I. Реакция диспропорционирования. II. Фотоокисление формазанов. III. Влияние света на химическое и энзиматическое восстановление трифенилтетразолхлорида. Ямбор (Tetrazoliumvegyületek fényreakciói. I. A diszproporcionálódási reakció. II. A formazánok foto-oxidaciója. III. A fény hatása a TTC kémiai és enzimatikus redukciójára. Jámbor Béla), Agrokém. és talaj., 1956, 5, № 1, 89—98; 99—110 (венг.; рез. русск., нем.); 111—116 (венг.; рез. русск., англ., нем.)

I. При р-ции диспропорционирования (Д) трифенилтетразолхлорида (I) образуются его формазан (II) и фотопроизводное (III). Р-ция Д I, его галактопроиз-

$C_6H_5-C\langle N-N(C_6H_4\text{-}o)\,;\,N{=}N^{+}(C_6H_4\text{-}o)\rangle$ III ← $2C_6H_5-C\langle N-N^{+}-C_6H_5\,;\,N{=}N-C_6H_5\rangle$ I → $C_6H_5-C\langle N-NHC_6H_5\,;\,N{=}NHC_6H_5\rangle$ II

водного (IV) и ацетата галактопроизводного (V), происходящая при действии солнечного света в разб. р-рах, исследована фотометрич. и полярографич. методами. Если возникающий II не фотоокисляется, то он выпадает в осадок. В отсутствие воздуха половина I выпадает в виде II, так как фотоокисление (ФО) последнего протекает быстро только в присутствии O_2. При увеличении конц-ии I скорость превращения сначала возрастает, а затем не зависит от конц-ии. Р-ция Д не требует присутствия воздуха или воды. В сильнощел. среде Д происходит в темноте. Щел. среда изменяет строение молекулы I, р-ция протекает без энергии активации и становится обратимой. При действии света IV и V претерпевают аналогичные превращения, но 3,3'-дианизол-*бис*-4,4'-(3,4-дифенил)-тетразолхлорид (VI) не изменяется.

II. Формазаны I и IV в присутствии воздуха фотоокисляются с образованием H_2O_2. В отсутствие воздуха обесцвечивание происходит очень медленно, окисляющим в-вом служит соответствующее фотопроизводное или продукт его распада, H_2O_2 не образуется. В присутствии воздуха ФО формазанов является автокаталитич. процессом, катализатором служит фотопроизводное формазана, образующееся в качестве конечного продукта. Добавление электролитов уменьшает флуоресценцию и каталитич. действие. Скорость аэробного обесцвечивания формазанов уменьшается при уменьшении содержания воды в р-рителях, в сильнокислых и щел. средах скорость возрастает. Скорости обесцвечивания I, II, III относятся как 1 : 1/3 : 1/10.

III. Свет влияет на хим. и ферментативное восстановление I, но не действует на VI. Выпадение II связано с усилением р-ции фотовосстановления, а не с р-цией Д. В-ва с большой поверхностью (коллоиды, $CaCO_3$) усиливают р-ции, сопровождающиеся образованием формазана. Особенно сильно проявляется действие на дитетразоловые соединения. И. Верещинский

7265. **Ультрафиолетовое облучение производных пиримидина. I. 1,3-диметилурацил. Мур, Томсон** (Ultraviolet irradiation of pyrimidine derivatives. I. 1,3-dimethyluracil. Moore A. M., Thomson C. H.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 2, 163—169 (англ.)

При действии УФ-излучения (λ 2537 A) на водн. р-ры 1,3-диметилурацила $N \cdot CH_3 - CO - N \cdot CH_3 - CO - CH{=}CH$ (I) (кольцо) образуется 1,3-диметил-6-оксигидроурацил $N \cdot CH_3 - CO - N \cdot CH_3 - CO - CH_2 - CHOH$ (II) (кольцо). При нагревании р-ра II в присутствии к-ты или щелочи количественно вновь образуется I. В интервале pH 1—5 скорость р-ции $-dc/dt = k[H^+][c]$, где c — конц-ия II и $k = 0{,}0324$ *л/сек моль* при 20°. Синтезирован II из 5,5-дибром-1,3-диметил-6-оксигидроурацила: 2 *г* растворены при комнатной т-ре в 200 *мл* воды при быстром перемешивании. После полного растворения добавлено 2 *г* Zn-пыли и 1 *мл* лед. CH_3COOH. Через 2 мин. отфильтрован непрореагировавший Zn и проведены 4 экстракции по 100 *мл* $CHCl_3$ для удаления I. После добавления 2,8 *г* оксалата калия, растворенного в 25 *мл* воды, осаждения оксалата цинка и фильтрования фильтрат был испарен досуха в токе воздуха при комнатной т-ре. После сушки в вакууме, экстрагирования 8 порциями $CHCl_3$ по 40 *мл* и испарения получен продукт, выход 24,9% (теор.). После перекристаллизации из смеси $CHCl_3$-гексан т. пл. 107—108°. Идентичность продукта фотолиза с II доказана тождественностью спектров поглощения в УФ-области (максимум λ 2660A), неизменностью точки плавления смешанной пробы и совпадением картин дифракции рентгеновских лучей на порошках. И. В.

7266. **Радиационная химия. Спурный** (Radiačni chemie. Spurný Zdeněk), Chem. listy, 1957, 51, № 1, 186—206 (чешск.)

Обзор. Библ. 197 назв. L. Matoušek

7267. **Закон взаимодействия для рентгеновских лучей. Часть I. Применимость для высокоинтенсивных экспозиций в негативной области. Эрлик, Мак-Лафлин** (Reciprocity law for x-rays. Part I: Validity for high — intensity exposures in the negative region. Ehrlich Margarete, McLaughlin William L.), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 10, 797—800 (англ.)

Доказана применимость закона взаимодействия (ЗВ) рентгеновских лучей (трубка на 50 *кв*, Be-фильтр) с эмульсией пленки (Дюпон 502 и 510) в интервале мощности излучения 0,033—1100 рентген/сек для восходящих ветвей характеристич. кривых. По мнению авторов, выполнение ЗВ показывает незначительную по сравнению с фотографич. эффектом роль люминесценции. П. Зоркий

7268. **Присоединение четыреххлористого углерода к винилбутиловому эфиру под действием γ-излучения. Никитина Т. С., Багдасарьян Х. С.** Ж. физ. химии, 1957, 31, № 3, 704—707 (рез. англ.)

При действии γ-излучения Co^{60} на смеси винилбутилового эфира (I) и четыреххлористого углерода происходит образование продукта присоединения CCl_4 к I состава 1 : 1. Скорость р-ции в зависимости от состава смеси проходит через максимум при 65 мол.% CCl_4; выход для этой смеси равен 4500 на 100 *эв* поглощенной энергии. Выход радикалов из I и из эквимолекулярной смеси I и CCl_4 равен 4,8 и 13 (определено при помощи дифенилпикрилгидразила). Предложен цепной механизм р-ции. См. также РЖХим, 1956, 445. Х. Багдасарьян

7269. **Реакции галоидных атомов, инициированные ядерными процессами в углеводородных растворах. Адитья, Уилард** (Halogen atom reactions initiated by nuclear processes in hydrocarbon solutions. Aditya Sukumar, Willard John E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 13, 3367—3371 (англ.)

Органические выходы (ОВ) Br^{80} или J^{128}, полученных при нейтронном облучении р-ров C_2H_5Br или C_2H_5J в C_5H_{12}, C_7H_{16} и $C_{10}H_{22}$, повышаются при уменьшении мол. доли галоидного алкила в р-ре. В р-рах с одинаковой конц-ией ОВ тем больше, чем тяжелее молекулы р-рителя. Повышение т-ры облучаемого р-ра от 0° до 100° сопровождается понижением ОВ на ~1/5. Введение в облучаемую систему элементарного йода приводит к понижению ОВ, но присутствие йода не сказывается на характере зависимости ОВ от мол. веса р-рителя, от конц-ии р-ра и от т-ры. ОВ Br^{80}, полученного по р-ции изомерного перехода (ИП) в углеводородных р-рах $CHBr_3$, CCl_3Br, C_2H_5Br и Br_2, меченных $Br^{80}m$, также увеличивается с разбавлением р-ра независимо от присутствия в нем йода. Результаты данной и ранее опубликованных работ (РЖХим, 1955, 7360; 1957, 14850), приводят к заключению, что в обоих случаях ядерной активации образуются «горячие» ионы, легко вступающие в р-ции с молекулами р-рителя, и «горячие» атомы, соединению которых с органич. радикалами, ими же образованными, способствуют молекулы р-рителя путем «клеточного» эффекта. При р-ции ИП Br^{80} не всегда происходит разрыв связи C — Br (Chiang R. S. H., Willard J. E., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 6213), что приводит к увеличению ОВ при ИП радиоброма в меченых органич. бромидах (по сравнению с Br_2) на 4—13%. Б. Каплан

7270 Д. **Химическое действие гамма-излучения Co^{60} на твердые кристаллические кислородсодержащие соли KNO_3, $KClO_3$, $KClO_4$ и водные растворы хлората и перхлората калия. Баберкин А. С.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т, М., 1957

См. также: Фотохимия 6908

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

7271. **Свободная диффузия. Коэффициент диффузии, экспоненциально изменяющийся с концентрацией. Кларк** (Free diffusion: diffusion coefficient varying exponentially with concentration. Clarke David M.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 1, 29—32 (англ.)

Для случая свободной диффузии выведено приближенное решение ур-ния Фика, позволяющее представить конц-ию диффундирующего в-ва C и ее градиент в любой точке x в функции от интеграла ошибок и его первой производной по $z = x/(4D_0t)^{1/2}$ (D_0 и t имеют обычный смысл). Результаты расчетов обсуждаются применительно к объяснению обычно наблюдающейся на опыте асимметрии кривых dC/dx. С. Френкель

7272. **Концентрационная зависимость коэффициента диффузии. Анализ скошенных диффузионных кривых. Нисидзима, Остер** (Concentration dependence of diffusion coefficient: analysis of skewed diffusion curve. Nishijima Yasunori, Oster

Gerald), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 1, 269—270 (англ.)

Анализ асимметричных кривых градиента конц-ии dc/dx при свободной диффузии производится на основе разложения ур-ния Больцмана в ряд Грэма — Шарлье. Показано, что при этом концентрационная зависимость коэф. диффузии $D(c)$ может быть выражена через моменты нормализованных кривых dc/dx. Если нормализация произведена по ф-лам $X = x/\sigma$ и $Y = \sigma y/A$ (A — площадь, ограниченная кривой, остальные обозначения имеют обычный смысл), то для умеренно асимметричных кривых, независимо от того, каким образом D изменяется с c, $D(c)/D_m = 1 + (\mu_3 X/2)[1 - (\mu_3 X/2) + (\mu_3 X^3/6)]$ (1), где D_m — коэф. диффузии, рассчитанный методом моментов, а μ_3 — третий момент кривой $Y(X)$. При очень больших разбавлениях, когда имеет место линейная зависимость $D(c) = D_0(1 + k_0 c)$, ф-ла (1) сводится к $D_0 = D_m(1 - \mu_3/4H_0)$ или $k_0 = D_m \mu_3/2C_0 D_0 H_0$, где C_0 — исходная конц-ия, а H_0 — максим. значение Y. С. Френкель

7273. Диффузия с быстрой необратимой иммобилизацией. Кранк (Diffusion with rapid irreversible immobilization. Crank J.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 8, 1083—1091 (англ.)

Теоретическая статья. Рассмотрен процесс диффузии, при котором ограниченное число диффундирующих молекул быстро и непрерывно выводится из процесса. Примерами таких процессов являются диффузия кислорода в мышцах (иммобилизация происходит в результате р-ции с молочной к-той), р-ция ионов Cu^{2+} с CS_2-группами при диффузии в ксантогенат целлюлозы, диффузия ионов перйодата в целлюлозные волокна и их иммобилизация при соединении с глюкозными группами целлюлозы и т. д. При этом определяющими факторами являются коэф. диффузии, кол-во диффундирующего в-ва, размеры и форма среды и ее способность к иммобилизации. Выведено общее ур-ние такой диффузии и показано, что при больших степенях иммобилизации достаточную точность дают приближенные решения, основанные на допущении о существовании квазистационарного состояния. Приведены расчеты для случая промежуточного между предельным и обычной диффузией, при которой иммобилизация вообще не имеет места. Результаты (в виде таблиц и графиков) приведены для плоского листка, цилиндра и шара, погруженных в р-ры ограниченной и бесконечной протяженности. Показано, как эти результаты могут быть использованы для исследования реальных систем. С. Френкель

7274. Скорость ультразвука в растворе хлористого натрия в смеси вода-диоксан. Панда, Део (Ultrasonic oxane velocity of sodium chloride solution in water-dioxane mixtures. Panda Srinibas, Deo Bibhuti Bhusan), Indian J. Phys., 1957, **31**, № 4, 227—230 (англ.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1956, 61131) измерена скорость ультразвука в р-ре NaCl в смеси вода-диоксан во всем интервале составов при конц-ии NaCl 0,05—0,5 н. Выше 60 об.% диоксана скорость ультразвука не зависит от конц-ии NaCl, при меньших конц-иях диоксана — слабо (линейно) увеличивается с конц-ией NaCl. Таким образом, наличие NaCl в смеси вода-диоксан не влияет качественно на механизм распространения ультразвука в смеси. В. Анзигитов

7275. Аномальные оптические вращения координационных соединений. Дуглас, Эрдман (Anomalous optical rotations of coördination compounds. Douglas Bodie E., Erdman William C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 12, 3012—3014 (англ.)

Ранее сообщавшееся изменение знака оптич. вращения [α] р-ров *d-цис*-[Co(Ен)$_2$Cl$_2$]Cl (Bailar J. C., Jr., Inorgan, Syn., 1946, 2, 224) при изменении конц-ии не наблюдается, если пользоваться монохроматич. источником света. По мнению авторов, концентрационная зависимость [α] в таком случае обусловлена возрастающей с увеличением конц-ии окрашенностью р-ров комплекса; последние ведут себя, как светофильтры. Показано, что в монохроматич. свете не только сохраняется знак, но и абс. значения [α] очень слабо зависят от конц-ии. Комбинируя стеклянные и интерференционные светофильтры, можно добиться сохранения знака, но не величины [α]. Сходными свойствами обладают и р-ры K[Co(Ента)] (Ента — ион этилендиаминтетраацетата), для которых при использовании различных источников света наблюдается изменение с конц-ией величины [α], но не знака. С. Френкель

7276. Измерения с термоцепями, содержащими в качестве электролитов разбавленные растворы бромистых четвертичных аммониевых солей. Чапман, Террелл (Measurements on thermocells containing dilute solutions of quaternary ammonium bromides as electrolytes. Chapman J., Tyrrell H. J. V.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2142—2146 (англ.)

В продолжение (РЖХим, 1958, 3921) измерены э. д. с. термоцепей Ag, AgBr 0,01 или 0,1 н. MBr $\overset{27°}{|}$ $\overset{32°}{|}$ AgBr, Ag, где M — K; $N(CH_3)_4$; $N(C_2H_5)_4$; $N(CH_2-n-(CH_2)_3-CH_3)$; $N(C_6H_5)_3CH_3$; 1-этилпиридиний; 1-этилхинолиний. Результаты измерений согласуются с данными прямых измерений коэф. Сорэ (Tanner, Trans. Faraday Soc., 1927, 23, 75), но противоречат значениям энтропий переноса отдельных ионов, предложенным Гудричем (Goodrich и др., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 4411). По мнению авторов, все опубликованные до сих пор таблицы теплот или энтропий переноса отдельных ионов не заслуживают внимания вследствие того, что подобные таблицы могут быть вычислены только после получения достаточно точных эксперим. данных по коэф. Сорэ и должны согласовываться с эксперим. данными по э. д. с. соответствующих термоцепей. См. также РЖХим, 1956, 25259; 25260. И. Зайденман

7277. Равновесия переноса протона в метанол-водных смесях. Часть 3. Ионное произведение метанола и равновесие гидроксид — метоксид в водном метаноле. Коскикаллио (Proton transfer equilibria in methanol — water mixtures. Part 3. The ionic product of methanol and the hydroxide — methoxide equilibrium in aqueous methanol. Koskikallio Jouko), Suomen kem., 1957, **30**, № 5-6, B111—B115 (англ.)

При 25° на основе измерений э. д. с. цепи: H_2 (1 *атм*) |$MOCH_3$ (m), MCl (m')|AgCl, Ag (M — K, Na или Li), определено ионное произведение K_4 метанола. Значение $K_4 = a(CH_3OH^+)a(CH_3O^-) = (1{,}96 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-17}$ найдено для ионной силы, равной нулю. Сходным образом найдено кажущееся ионное произведение в водно-метаноловых смесях. Из эксперим. данных вычислено приближенное значение константы равновесия $K_5 = a(OH^-)a(CH_3OH)/a(CH_3O^-)a(H_2O) = 0{,}13$. Часть 2 см. РЖХим, 1957, 76738 Резюме автора

7278. Изучение гидролиза металл-ионов. 20. Гидролиз иона кадмия. Cd^{2+}. Маркус (Studies on the hydrolysis of metal ions. 20. The hydrolysis of the Cd ion, Cd^{2+}. Marcus Y.), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 4, 690—692 (англ.)

Методом потенциометрич. титрования р-ром NaOH р-ров $Cd(ClO_4)_2 + HClO_4$ в среде 3 M $NaClO_4$ с применением стеклянного электрода изучен гидролиз ионов Cd^{2+} при 25°. Опытные данные согласуются с ур-нием р-ции гидролиза $Cd^{2+} + H_2O \rightleftarrows CdOH^+ + H^+$, константа

равновесия K_I определяется соотношением $\lg K_I = -9{,}0 \pm 0{,}2$. Осаждение Cd $(OH)_2$ соответствует $pL \geqslant 15{,}6$, L — произведение растворимости, при этом выпадение коллоидных частиц не обнаружено. Часть 18 см. РЖХим, 1957, 68468. Н. Хомутов

7279. **Коэффициенты активности и комплекс сульфата ртути (1+) в растворах серной кислоты при 25°.** Браун, Ланд (The activity coefficients and complex of mercury (I) sulfate in sulfuric acid solutions at 25°. Brown Shirley A., Land James E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 12, 3015—3016 (англ.)

Из результатов измерений растворимости Hg_2SO_4 (I) в р-рах H_2SO_4 определены термодинамич. произведение растворимости I ($6{,}81 \cdot 10^{-7}$) и значения коэф. активности I (γ), Характер зависимости γ от ионной силы и растворимости I от конц-ии HSO_4^- указывает на образование растворимого комплекса $[Hg_2SO_4(HSO_4)]^-$. И. Рысс

7280. **О возможности образования положительных ионов галогенов в водных растворах. Мищенко К. П., Флис И. Е.,** Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 5, 665—674

Методом термодинамич. циклов вычислены изменения термодинамич. потенциалов и константы равновесия р-ций образования в водн. р-рах ионов Cl^+, Br^+ и J^+. Установлена малая термодинамич. вероятность существования в водн. р-рах этих катионов, причем способность к их образованию падает от йода к хлору; наиболее вероятным процессом образования таких катионов является р-ция взаимодействия гипогалита и соответствующей к-ты. Расчеты, выполненные для р-ров гипохлорита, а также данные по окислительным потенциалам и катодной поляризации в этих р-рах не подтвердили гипотезу об активном участии ионов Cl^+ в процессах окисления, протекающих при белении целлюлозы и тканей. Авторы считают, что реальным окислителем в таких процессах является мол. хлор. В. Рабинович

7281. **Буферные растворы. Йосимура** (緩衝溶液. 吉村壽人), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, **5**, № 9, 525—531 (японск.)

Обзор основных представлений. Библ. 18 назв. М. Сурова

7282. **Спектрофотометрическое определение константы диссоциации гидроксиламина. Мухаммед, Рао** (Spectrophotometric determination of the dissociation constant of hydroxylamine. Muhammad S. S., Rao T. Navaneeth), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 3, 250—252 (англ.)

Исследован УФ-спектр поглощения гидроксиламина в буферных водн. р-рах при pH 2—11 в интервале длин волн 2120—2180А при $30 \pm 0{,}5°$. На основании спектрофотометрич. кривых титрования вычислена кажущаяся константа равновесия р-ции $[NH_3OH]^+ \rightleftarrows NH_2OH + H^+$ (pK'_A 6,263). При учете коэф. активности по ур-нию Дебая — Гюккеля термодинамич. константа равновесия равна pK_A 6,158. Для диссоциации гидроксиламина, как основания $NH_2OH + H_2O \rightleftarrows [NH_3OH]^+ + OH^-$, величина термодинамич. константы диссоциации (K_B) найдена из соотношения $pK_B = pK_W - pK_A$, где pK_W — ионное произведение воды: pK_B 7,675; K_B $2{,}113 \times 10^{-8}$. Последняя величина хорошо согласуется со значением K_B ($2{,}202 \cdot 10^{-8}$), полученным измерением электропроводности (РЖХим, 1957, 73867). В. Рабинович

7283. **Термодинамические константы диссоциации 2,4-, 2,5-, 2,6-динитрофенолов и *о*-фенантролина. Риккарди, Францозини** (Costanti termodinamiche di dissociazione del 2,4-, 2,5-, 2,6-dinitrofenolo e della o-fenantrolina. Riccardi R., Franzosini P.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1957, **15**, № 1, 25—26 (итал.)

Величины pK α-, β- и γ-динитрофенолов и *о*-фенантролина определялись спектрофотометрически с применением для вычислений ур-ния: $pK = pK_{HA} + (\lg C_{A^-}/C_{HA}) - \lg[(\varepsilon - \varepsilon_{HB})/(\varepsilon_B - \varepsilon)]$ / $pK_{HA} = 4{,}756$ для CH_3COOH (I); где C_A — конц-ия CH_3COONa; C_{HA} — конц-ия I; ε, ε_{HB} и $_B$ — мол. коэф. экстинкции исследуемых в-в соответственно в буферном ацетатном р-ре, 0,2 н. HCl и в 0,2 н. NaOH. Рассчитанные pK для α-, β- и γ-динитрофенолов и для *о*-фенантролина при $\mu = 0$ соответственно равны (в скобках pH): 4,11 (4,213); 3,73 (3,996); 5,26 (4,756); 5,02 (4,756). Отмечено, что величина pK для первых не зависит от μ р-ра, а для последнего эта зависимость линейная. Н. Туркевич

7284. **Спектрофотометрическое исследование гидролиза кумарина и диссоциации *цис*-кумариновой кислоты. Матту** (Spectrophotometric study of the hydrolysis of coumarin and dissociation of *cis*-coumarinic acid. Mattoo B. N.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 6, 760—766 (англ.)

При 25° измерено светопоглощение водн. р-ров кумарина (I) в интервале длин волн 2100—4000 А при pH 9,35—10,62. Гидролиз I в темноте происходит по ур-нию I + HOH $\rightleftarrows$ ион *цис*-кумариновой к-ты (HA^-) + H^+ (1), где $HA^- = o\text{-}OHC_6H_4COO^-$. Равновесие р-ции практически достигается за 12 час.; для термодинамич. константы равновесия найдено $pK_1 = 9{,}56$. Ион HA^- диссоциирует далее по ур-нию $HA^- \rightleftarrows A^{2-} + H^+$ (2), где $A^{2-} = o\text{-}O^-C_6H_4COO^-$; $pK_2 = 10{,}66$. Образовавшиеся ионы HA^- и A^{2-} взаимодействуют между собой с образованием $o\text{-}O^-C_6H_4CH = CHCO - O\text{-}o\text{-}C_6H_4 - CH = CHCOO^-$. Установлено образование комплекса HA^- с боратами; *транс*-изомер HA^- подобного комплекса не образует. Изучено влияние освещения на ион A^{2-}; помимо *цис-транс*-изомеризации, установленной ранее (Patzak, Neugebauer, Monatsh., 1951, 82, 662), здесь имеют место процессы фотолиза. Рассмотрены причины расхождения полученных данных по светопоглощению р-ров I с наблюдениями других авторов. В. Рабинович

7285. **Спектрофотометрическое исследование взаимодействия метиленового голубого с хлористой медью в водных растворах. Качан А. А.,** Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 3, 325—332

Восстановление метиленового голубого (МГ) ионами одновалентной меди в подкисленных водн. р-рах приводит к образованию бесцветного производного красителя. При нагревании таких р-ров происходит обратимая регенерация красителя. Наблюдается полоса поглощения с максимумом при 255 *мμ*, характерная для лейкооснования, и весьма интенсивная полоса поглощения с максимумом при 290 *мμ*, присущая красителю. На основании полученных данных высказано предположение об образовании в р-ре семихинонной формы МГ при взаимодействии ионов красителя с CuCl. Резюме автора

7286. **Комплексы йода в инертных растворителях. III. Комплексы йода с метанолом, спиртом или диэтиловым эфиром в четыреххлористом углероде. Мейн** (Iodine complexes in inert solvents. III. Iodine complexes with methanol, ethanol, or diethyl ether in carbon tetrachloride. Maine P. A. D. de), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 5, 1192—1199 (англ.)

Спектрофотометрически определены константы образования K при 7—40° для комплексов J_2 с CH_3OH (I), спиртом (II) и $(C_2H_5)_2O$ (III), растворенных в CCl_4. при тщательном исключении возможности гидратации. Для комплексов J_2 с I, II и III найдены: K (при 25°) 4,65, 4,70, 8,7, ΔH — $1{,}90 \pm 0{,}1$, $-2{,}10 \pm 0{,}1$ и $-4{,}3 \pm$

± 0, 1 *ккал*, ΔF_{298}—0,91, —0,83 и 1,31 *ккал*, ΔS_{298}—3,32, —4,09 и —9,86 энтр. ед. Величины ΔH почти совпадают с величинами, определенными неспектроскопич. методами. На основании спектральных и прочих данных для р-ров J_2 в I—III как в присутствии CCl_4, так и без него установлено, что коэф. активности J_2 и спиртов не зависят от их конц-ий; спирты не сольватируют комплексов. Данные объяснены с точки зрения теории «комплексов внедрения в жидкую решетку». Найдено, что линейная зависимость между ΔH и ΔF и ΔS образования комплексов J_2 с рядом р-рителей (РЖХим, 1956, 31908) справедлива только для молекул-доноров, обладающих сходной геометрич. формой. Измерены точные мол. коэф. погашения J_2 в *н*-гептане и CCl_4. И. Рысс

7287. Высокочастотное титрование. XIV. Определение расстояния между двумя карбоксильными группами дикарбоновых кислот методом высокочастотного титрования. Масуи, Тешима (High-frequency titration. XIV. Estimation of the distance between two carboxylgroups of a dicarboxylic acid by highfrequency titration. Masui Masaichiro, Teshima Takami), Pharm. Bull. (Japan), 1955, 3, 446—449 (англ.)

Ранее описанным методом (часть XIII, РЖХим, 1957, 8585) ВЧ-титрования и соответствующими вычислениями найдены следующие расстояния *r* в A (цифры в скобках) между группами COOH щавелевой (3,4), яблочной (4,0—4,6), $(CH_3)_2C(COOH)_2$ (4,9), янтарной (4,9—5,6), малеиновой (5,15), винной (5,15), глутаровой (7,2—6,5), ее β-метилпроизводной (6,2), ее β,β-диметилпроизводной (5,25), камфорной (7,8), нафталиновой (7,8), адипиновой (9,0), дифеновой (5,5), фталевой (4,4), хинолиновой (4,6), малеиновой (4,5), фумаровой (5,8), $(CCOOH)_2$ (5,75), *о*-$HOOCC_6H_4CH(CH_3)COOH$ (5,05), лимонной (5,5) и 3,5-динитросалициловой (5,3) к-т. Сравнение этих результатов с данными, полученными другими авторами, приводит к выводу, что предлагаемый более простой метод дает достаточно хорошие результаты.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 19, 13532. H. S. French

7288. Высокочастотное титрование. XV. Кривые высокочастотного титрования дикарбоновых кислот с длинной цепью в неводных средах. Масуи (長鎖状ジカルボン酸の高周波非水滴定曲線. 高周波容量分析,第15 報. 桝井雅一郎), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 10, 1109—1113 (японск.; рез. англ.)

Показано, что при ВЧ-титровании дикарбоновых к-т с длинной цепью (адипиновой, азелаиновой, себациновой, додекандикарбоновой, тапсиновой и гексадекандикарбоновой) в неводн. средах с различными значениями диэлектрич. константы D_c, так же как и в ранее описанных случаях, наблюдается горизонтальный участок кривой, лежащий выше второй точки эквивалентности (N-образные кривые), расположенный на уровне, зависящем от D_c. Описанным ранее методом из результатов ВЧ-титрования вычислены значения *r*, оказавшиеся для всех исследованных к-т аномально близкими (7,5—8,5 A). Автор приходит к выводу, что лежащее в основе вычислений допущение о кулоновском взаимодействии между двумя группами COOH с случае молекул с цепями C_9— C_{18} оказывается неприложимым даже для сред с малым значением D_c. Высказываются предположения о причинах появления N-образных кривых ВЧ-титрования. В. Анохин

7289. Химия разбавленных растворов. Мацуура (希薄溶液の化學. 松浦二郎), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst., 1956, 5, № 7, 411—420 (японск.)

Изложение для химиков-аналитиков. Библ. 53 назв. М. Суровая

7290. Характер изменения некоторых свойств алюминатных растворов в процессе декомпозиции. Кузнецов С. И., Антипин Л. Н., Важенин С. Ф., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 3, 357—361

Показан характер изменения плотности, вязкости, уд. электропроводности, поверхностного натяжения и степени пересыщения алюминатных р-ров в процессе декомпозиции при различных технологич. режимах. Установлено, что указанные свойства очень мало изменяются в процессе декомпозиции. За исключением начального периода, их можно без большой ошибки принять постоянными на всем протяжении процесса. Резюме авторов

7291. Изучение электродного потенциала при равновесии жидкость — твердое тело в сплавах Zn-Cd и Zn-In. Бол, Хилдебрандт (Electrode potential studies ot liquid — solid equilibrium in Zn—Cd and Zn—In alloys. Bohl R. W., Hildebrandt V. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2711—2717 (англ.)

Определены термодинамич. свойства жидких сплавов Zn-Cd и Zn-In измерением электродного потенциала гальванич. элемента Zn(жидк.)/$ZnCl_2$|в KCl – LiCl (жидк.)|/Zn (в жидком р-ре). Измерения проведены в интервале 420—530°. Равновесие фаз твердое тело — жидкость определялось по т-ре, при которой активность Zn в твердом состоянии равна его активности в жидком сплаве. Активность Zn в твердом состоянии подсчитывалась из значений теплоты плавления и теплоемкости для чистого Zn. Результаты измерений э. д. с. использовались для подсчета теплоты плавления чистого Zn. Разброс определенных таким образом значений намного меньше, чем для величин, полученных калориметрич. методом. Свойства жидких сплавов рассмотрены с точки зрения теории р-ров. Показано, что сплавы Zn-Cd близки к регулярным р-рам, тогда как в поведении сплавов Zn-In наблюдаются некоторые отклонения от свойств регулярных р-ров. Во всем интервале конц-ий обе системы показывают положительные отклонения от закона Рауля и имеют положительные значения теплоты растворения. Из резюме авторов

7292 Д. Исследование малых констант ионизации. Схал (Contribution à l'étude de très faibles constantes d'ionisation. Schaal Robert. Thèse, doct. sci. phys., Fac. sci. Univ. Paris. Besançon, Impr. Jacques et Demontrond, 1956) (франц.)

См. также: Растворимость 7172, 7176. Термодинамика р-ров 7115. Термохимия р-ров 7124, 7128, 7129, 7377. Диффузия 7042, 7048, 7345. Структура и исслед. состояния веществ в р-рах 6911, 6912, 6914, 6918, 6943, 7174. Растворы электролитов 6853, 7170. Гидролиз 7376, 7409. Твердые р-ры 7120. Расплавы 7151, 7295, 7317. Др. вопр. 6914, 7092, 7136, 6914

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

7293. Электрохимическая номенклатура и определения. Ван-Рейссельберге (Electrochemical nomenclature and definitions. Van Rysselberghe Pierre), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, 20—47. Discuss., 48—49 (англ.)

Доклад, представленный членами Комиссии по электрохимии физико-химической секции Международного союза чистой и прикладной химии. Изложенные понятия и терминология подразделяются на следующие разделы: общие определения, однофазные электрохим. системы, двухфазные электрохим. системы, гальванич. ячейки, кинетика электродных процессов и явления поляризации. Отдельные этапы доклада опубликованы ранее (РЖХим, 1955, 28559). Н. Хомутов

7294. **Электродные свойства и сопротивление стеклянных электродов из стекол $Li_2O(25\%)$-$BaO(8\%)$.** Будевский, Михайлова, Пенчева (Elektrodeneigenschaften und Widerstand von Glaselektroden aus Li_2O (25%)-BaO(8%)—Glas. Budewski E., Michailowa D., Pentschewa E.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 1, 158—162 (нем.)

Исследованы электродные свойства и электрич. сопротивление стеклянных электродов (СЭ), изготовленных из стекол состава (в мол.%) 25 Li_2O, 8BaO и 67SiO_2. Показано, что СЭ строго следуют водородной функции в области pH 0-11 с точностью до 0,02 pH. Отмечается низкое значение потенциала асимметрии и малое сопротивление СЭ, что связано с особой методикой их изготовления. Отмечается, что с увеличением длительности вымачивания СЭ расширяются пределы водородной функции. М. Шульц

7295. **Перенос в бинарных растворах расплавленных солей.** Сандхейм (Transference in binary molten salt solutions. Sundheim Benson Ross), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 4, 485—486 (англ.)

Установлена связь между диффузией и электропроводностью для р-ра, состоящего из двух расплавленных солей с общим ионом. Вводится понятие электрохим. коэф. переноса, выражающего кол-во компонента, перемещенного единицей тока в однородной жидкости. Б. Лепинских

7296. **Электропроводность солей серебра в неводных и смешанных растворителях. Часть V.** Гриффитс, Пирс (The conductivity of silver salts in non-aqueous and mixed solvents. Part V. Griffiths V. S., Pearce M. L.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3243—3246 (англ.)

Электропроводность (Э) р-ров $AgClO_4$ и $AgNO_2$ в ацетоне снижается при добавлении (1%) пиридина, коллидина, α- и γ-пиколинов. Этот эффект зависит от наложения процессов: комплексообразования с участием катиона, приводящего к снижению Э, и увеличения степени диссоциации растворенной соли под влиянием органич. основания. Используя правило Вальдена и принимая, что влияние основания на анион незначительно, авторы вычислили радиусы Ag^+ в исследованных смешанных р-рителях. C_6H_6 очень мало, CH_3NO_2 совсем не влияет на Э р-ров солей Ag^+. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 61150. В. Лукьяница

7297. **Подвижности NO_3 и Cl в расплавленной смеси $AgNO_3$-AgCl.** Монзе (Die Beweglichkeiten von NO_3 und Cl in einer geschmolzenen $AgNO_3$-AgCl Mischung. Monse E. U.), Z. Naturforsch., 1957, **12a**, № 6, 526—528 (нем.)

Показано, что при электролизе в системе Ag (анод)| $AgNO_3$ (65,9 мол.%) + AgCl|$AgNO_3$|$LiNO_3$| сталь (катод) + $2NO_2$ + O_2 при 250—280° подвижность NO_3^- относительно Ag^+ на 7,4% меньше, чем подвижность Cl^- относительно Ag^+, а не в 10 раз больше, как найдено ранее (Schwarz K. E., Z. Elektrochem., 1939, **45**, 740; 1941, **47**, 144); поэтому вычисленные ранее значения диффузионных потенциалов на границе $AgNO_3$| AgCl неверны. В. Любимов

7298. **Взаимодействие полиэлектролитов с двойным электрическим слоем на границе ртуть — вода. II. Влияние добавок ионизированных поликислот на дифференциальную емкость.** Миллер, Грехэм (Interaction of polyelectrolytes with the electrical double layer on mercury — water interfaces. II. Influence of added ionized polyacids on the differential capacity. Miller Israel R., Grahame David C.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 12, 3006—3012 (англ.)

Методом измерения кривых дифференциальной емкости (КДЕ) исследовалась адсорбция анионов поликислот (до 0,002 н.): полиметакриловой (I), полиаспарагиновой (II) и полиглутаминовой (III), а также многоосновных к-т (0,06 н.): щавелевой (IV), глутаровой (V), адипиновой (VI) и пропантрикарбоновой (VII), на поверхности (П) Hg в водн. р-рах при 25°, а также при 0° и 61°. Для II и III степень полимеризации $z=30$, для I 1950, 2600 и 4500. II—VII изучались на фоне 0,1 н. NaF + 0,0015—0,0020 н. NaOH и находились в р-ре в ионизированном состоянии. I исследовалась на фоне 0,1 н. NaF + NaOH при разных pH, соответствующих степени ионизации (α) от 0,16 до 1. КДЕ для IV близка к КДЕ для иона SO_4^{2-}. На КДЕ V и VI наблюдается рост емкости (C_d) в точке электрокапиллярного максимума (ТЭМ). Для VII C_d в ТЭМ снижается до значений, близких к C_d для IV. На положительно заряженной II Hg в присутствии VII, напротив, наблюдается рост C_d, больший, чем для V и VI. II и III повышают C_d в ТЭМ и на положительно заряженной П Hg, причем для III при ее высоких конц-иях в ТЭМ появляется пик, высота которого зависит от частоты переменного тока. Результаты исследования с I согласуются с более ранними (сообщение I, РЖХим, 1957, 37278). КДЕ I при $\alpha = 1$ сходны с КДЕ для III. При уменьшении α высота пиков на КДЕ падает, а в области потенциалов отрицательно заряженной П Hg появляется 2-ой пик. Рассмотрены 4 типа адсорбции анионов и сделан вывод, что наличие в молекулах к-т даже коротких углеводородных цепей способствует адсорбции их анионов на Hg. Часть I см. РЖХим, 1957, 37278. Г. Флорианович

7299. **Механизм электрохимических реакций.** Бренe (Mécanisme des réactions électrochimiques. Brenet J.), Bull. Soc. franç. électriciens, 1957, **7**, № 80, 511—516 (франц.)

Обзор.

7300. **Осаждение металлов током переменной полярности.** Бибиков Н. Н., Федотьев Н. П., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 40, 143—154

Изучено влияние параметров тока переменной полярности (ТПП) на верхний предел рабочей плотности тока i, рассеивающую способность и свойства осадков при электроосаждении Cu из кислого, Zn из кислого и цинкатного, Ni из сернокислого электролитов. Для процессов, протекающих с концентрационной поляризацией, i возрастает с периодом изменения направления тока и отношением длительности катодного и анодного импульсов t_k/t_a в близком соответствии с ур-нием, выведенным на основании закономерностей диффузионной кинетики. Для процесса с преобладающей электрохим. поляризацией (никелирование) это ур-ние не соблюдается. Образованию красного порошкообразного осадка Cu способствует низкая т-ра, повышенная анодная i, частая смена направления тока и значительная продолжительность анодного импульса. Высказывается предположение, что причиной образования губчатого осадка Zn в цинкатном р-ре при электролизе ТПП является образование в прианодном слое малоустой-

чивых колл. форм. $Zn(OH)_2$. По мнению авторов, причиной улучшения качества электролитич. осадков при электролизе ТПП для процессов, протекающих с концентрационной поляризацией, является не пассивирование (РЖХим, 1956, 489), а активирование поверхности электрода за время анодной поляризации и применение повышенных i. З. Соловьева

7301. Потенциостатическое исследование электролитической полировки железа в хлорной кислоте. Франк, Мёнье (Étude potentiostatique du polissage électrolytique du fer dans l'acide perchlorique. Franck Ulrich, Meunier Lucien), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 21, 2610—2613 (франц.)

Сочетанием потенциостатич. метода с непрерывным микроскопич. наблюдением поверхности электрода исследовано анодное поведение Fe в 0,1—6 н. водн. р-рах $HClO_4$. Обнаружены две области потенциалов, в которых идет электролитич. полировка (ЭП) Fe. Между этими областями (I) находится область пассивности (II), в которой сила тока резко снижается, а вблизи границ областей II с I лежат участки (III), где наблюдаются период. колебания силы тока, с наступлением которых процесс ЭП резко обрывается. В области II перед второй (более анодной) областью лежит участок, характеризующийся образованием на поверхности Fe черного слоя. Этот участок вместе с примыкающей областью III исчезает при добавлении к 2—3 н. $HClO_4$ более 3М уксусного ангидрида. И. Зайденман

7302. Кривые заряжения свинцового электрода в щелочных растворах. Хамудханова Ш. З., Докл. АН УзССР, 1957, № 5, 33—36 (рез. узб.)

В продолжение работы (РЖХим, 1957, 47535) изучался механизм процессов, происходящих на Pb-аноде в щел. р-рах, путем определения выхода по току в 3 н. KOH и снятия кривых заряжения (КЗ) в 1 н. KOH при i 20 *мг/см²* при 25°. На анодной КЗ наблюдаются 3 задержки потенциала φ. Автор полагает, что при φ 0,28—0,30*в* (н. в. э.) происходит окисление Pb до PbO, сопровождающееся растворением анода; при φ 1,38—1,40 *в* на аноде образуется Pb_3O_4; при φ 1,90—1,92 *в* идет выделение O_2 на запассивированной поверхности анода. На катодной КЗ найдены 2 задержки: при 0,23—0,24 *в* и при —0,89 — —0,90 *в*. И. Киселева

7303. Электродные потенциалы и скорость окисления меди в водных растворах хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов. Кадек В. М., Лепинь Л. К., Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 5, 107—118 (рез. лат.)

При 25° определялась зависимость электродного потенциала (φ) и скорости коррозии (СК) листовой Cu в р-рах хлоридов Li, Na, K, Mg и Ca (конц-ии от 0,001 н. до насыщ. р-ра) от времени (до 120 час.), а также измерялись pH и конц-ии ионов Cu в р-ре. В начальный период СК уменьшается, а φ сдвигается в отрицательную сторону. В дальнейшем при образовании растворимых комплексных полихлоридов СК увеличивается (насыщ. KCl, NaCl, 1 н. $CaCl_2$), а при образовании нерастворимых осадков CuCl или основных хлоридов Cu СК уменьшается и φ сдвигается в положительную сторону (конц-ии $\leqslant$0,01 н). При конц-ии хлоридов $\geqslant$0,1 н. φ определяется конц-ией ионов Cu, не связанных в комплекс, а при конц-ии хлоридов $\leqslant$0,01 н.— произведением растворимости образующихся хлоридов и оксихлоридов Cu. А. Чемоданов

7304. Образование Sn^{4+} при анодном растворении бронзы. Ито (青銅の陽極溶解時におけるSn^{4+}の生成について, 伊藤卓爾), 工業化學雜誌, Kогё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 7, 843—847 (японск.)

С целью уменьшения образования Sn^{4+} при анодном растворении бронзы в р-рах $H_2SO_4-CuSO_4-SnSO_4$ без доступа воздуха изучен электролиз этих р-ров в атмосфере чистого N_2 и выяснена связь между условиями электролиза и образования Sn^{4+}. Образование Sn^{4+} увеличивается при повышении потенциала анода, к чему ведет повышение плотности тока, понижение конц-ии H_2SO_4, повышение содержания Sn в бронзе и снижение т-ры. Л. Яновская

7305. Кинетика электролитического выделения водорода и ее связь с электронными и адсорбционными свойствами металла. Конуэй, Бокрис (Electrolytic hydrogen evolution kinetics and its relation to the electronic and adsorptive properties of the metal. Conway B. E., Bockris J. O'M.), J. Chem. Phys. 1957, **26**, № 3, 532—541 (англ.)

Обсуждены связь перенапряжения водорода с работой выхода электрона Ф, с величинами теплот адсорбции водорода и с характером d-полосы металлов, а также взаимная связь вышеперечисленных свойств металлов (см. также РЖХим, 1957, 34059). Для Mo, W, Fe, Ni, Cu, Au, Ag, Pd и Rh установлена эмпирич. зависимость $\lg i_0 = (-3{,}74 \pm 0{,}23)\ Ф + (23{,}1 \pm 1{,}04)$, где i_0— ток обмена. Для Hg, Pb и Tl предполагается иная связь этих величин. Авторы рассматривают существование связи между $\lg i_0$ и Ф как результат зависимости теплоты адсорбции водорода от Ф. Вычисленные при помощи ур-ния Паулинга величины энергий связей адсорбированного водорода с металлом D_{MH} меньше соответствующих эксперим. значений. Развита теория электролитич. восстановления и отравления электродов. Проведен математич. анализ зависимости скорости разряда протонов от величин D_{MH}, силовых констант связи M — H и межъядерных расстояний. Н. Хомутов

7306. Импеданс поляризованных платиновых электродов в различных электролитах. Сармусакис, Прейгер (Impedance eat polarized platinum electrodes in various electrolytes. Sarmousakis James N., Prager Manfred J.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 7, 454—459 (англ.)

При помощи описанной ранее (РЖХим, 1954, 30364) методики с некоторыми усовершенствованиями проведены измерения импеданса гладкого Pt-электрода в 1 н. KCl, KBr и KJ в зависимости от потенциала (φ) и частоты переменного тока (ν). При наложении на электрод постоянного φ обычно наблюдалось постепенное снижение емкости (C) вплоть до достижения стационарного значения. Кривые (C, φ) по своей форме аналогичны наблюдавшимся ранее (Долин П.И., Эршлер Б. В., Acta physico-chim., URSS, 1940, 13, 747): вслед за максимумом при φ, близких к φ обратимого H_2-электрода, наблюдается плоский минимум ($C \sim 18$ *μф/см²*) с последующим резким возрастанием C при более положительных φ. При различных φ C изменяется пропорционально $\nu^{-1/2}$, а сопротивление — обратно пропорционально ν. Рассматривая различные факторы, которые могут обусловить зависимость C двойного электрич. слоя на твердой поверхности от ν, авторы приходят к выводу, что основным фактором является шероховатость поверхности. Т. Биринцева

7307. О влиянии кристаллической структуры хромового катода на перенапряжение водорода. Христов, Пангаров (Über den Einfluß der Kristallstruktur auf die Wasserstoffüberspannung beim Chrom. Christov St. G., Pangarov N. A.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 1, 113—121 (нем.)

Изучалось перенапряжение (η) водорода на катодах из гексаг. (I) и куб. (II) Cr в слабокислых и в слабощел. р-рах при 20°. Зависимости (η, lg i) линейны при i от 10^{-4}—10^{-6} до 10^{-1} *а/см²*. Для II величины константы b ур-ния Тафеля для катодов, покрытых окислами, составляют 0,140—0,170 *в* и для катодов со снятыми с поверхности окислами 0,108—0,118 *в*. Величины $d\eta/d$pH составляют 58 *мв* в слабокислой и 50 *мв* в слабощел. средах. Для I величины b составляют 0,105—0,112 в слабокислых и 0,100—0,110 *в* в слабощел. р-рах, а $d\eta/d$ pH составляет ~15 *мв* в слабокислых и ~25 *мв* в слабощел. р-рах. Величины η при одинаковых i для II всегда выше, чем для I. По мнению авторов, различия в величинах η и b для I и II являются результатом различных механизмов выделения водорода на этих катодах, обусловленных различием величин энергии адсорбции водорода для двух модификаций Cr. Предполагается, что скорость определяющей стадией для I является разряд ионов водорода, а для II — рекомбинация атомов водорода. Н. Хомутов

7308. **О влиянии кристаллической структуры на перенапряжение водорода на хроме. II. Перенапряжение водорода на гексагональном хроме. Сравнение с результатами для кубического хрома.** **Х р и с т о в, П а н г а р о в** (Über den Einfluss der Kristallstruktur auf die Wasserstoffüberspannung beim Chrom. II. Die Wasserstoffüberspannung am hexagonalen Chrom. Vergleich mit den Ergebnissen für das kubische Chrom. **C h r i s t o v St. G., P a n g a r o v** N. A.), Докл. Болг. АН, 1956, **9**, № 4, 21—24 (нем.; рез. русск.)

См. пред. реф. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 60232.

7309. **Электрохимическое поведение титана в водных растворах электролитов. I. Перенапряжение водорода на титане. К о л о т ы р к и н Я. М., П е т р о в** П. С., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 3, 659—672 (рез. англ.)

Исследовалось перенапряжение (η) водорода на Ti-катоде в 0,01—10 н. H_2SO_4, 1 и 6 н. HCl и в подкисленных и подщелоченных р-рах K_2SO_4 (с общей конц-ией 1 н.). Форма кривых (η, lg i) зависит от скорости их измерения и от предварительной обработки электрода. При быстрых измерениях после длительной катодной поляризации при больших i кривые (η, lg i) в р-рах к-т и в щел. р-рах K_2SO_4 подчиняются ур-нию Тафеля (коэф. наклона 0,100—0,140 *в*) и при $i = 1$ *ма/см²* связаны с pH ур-ниями соответственно: $\eta = 0{,}420 + 0{,}06$ pH и $\eta = 1{,}430 + 0{,}06$ pH. В подкисленных р-рах K_2SO_4 кривые (η, lg$i$) характеризуются перепадом η на 0,540 *в*, что связано с сильным увеличением pH в прикатодном пространстве в процессе катодной поляризации. Показана зависимость степени активности поверхности Ti от потенциала и состава р-ра и роль р-ции растворения Ti в его электрохим. поведении. Предполагается, что в кислых р-рах происходит разряд ионов H_3O^+, в щел. р-рах — молекул H_2O, а в подкисленных р-рах K_2SO_4 — H_3O^+ при низких и H_2O при высоких i. Кривые спада η после выключения тока показывают заметную адсорбцию водорода на поверхности Ti в случае щел. р-ров.

Г. Флорианович

7310. **Перенапряжение водорода и кислорода на сплавах никель-олово в щелочных растворах. С а с а к и, С у г и я м а** (ニッケル．スズ合金電極のアルカリ溶液における水素過電壓および酸素過電壓. 佐々木熊三, 杉山幸三), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 4, 383—386 (японск.)

В 6 н. NaOH миним. перенапряжение η водорода наблюдается на сплавах, содержащих 34—60% Ni. При $i > 10^{-2}$ *а/см²* зависимость (η, lg$i$) выражается прямой, коэф. наклона которой не зависит от состава сплава и равен в среднем при 25° 0,148 *в*, а при 65° 0,166 *в*. Наименьшее перенапряжение O_2 наблюдается на сплавах с 59% Ni. Приведены кривые зависимости η от содержания Ni в сплаве при $i = 1 \cdot 10^{-3}$ *а/см²*. Емкость электрода в 6 н. NaOH составляет 800 *мкф/см²*, а в 0,5 н. H_2SO_4 320 *мкф/см²*. Л. Яновская

7311. **Перенапряжение водорода и кислорода на сплавах никель-цинк, полученных электроосаждением из сульфатной ванны. С а с а к и, С у г и я м а** (硫酸鹽浴より電着したニッケル亜鉛合金の水素および酸素過電壓. 佐々木熊三, 杉山幸三), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 4, 387—392 (японск.)

Определено перенапряжение η выделения H_2 и O_2 из р-ра NaOH (20%) на сплавах Ni—Zn при 20 и 60°. Изменение η H_2 во времени (20—80 час.) составляет 0,02 *в*. Минимальное η H_2 наблюдается на сплавах, полученных электролитически из р-ров с конц-ией $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 15 *г/л* или 40 *г/л* соответственно при $i = 1 \cdot 10^{-2}$—$3 \cdot 10^{-2}$ *а/см²* или $5 \cdot 10^{-3}$ *а/см²*. При i ниже 1 ~$5 \cdot 10^{-2}$ *а/см²* зависимость (η, lg$i$) выражается прямой с коэф. наклона 0,03—0,04 или 0,06 *в*; при более высоких i — с коэф. наклона 0,12 *в*; энергия активации равна 11±0,3 *ккал*. Л. Яновская

7312. **Реакция выделения водорода на меди, золоте, молибдене, палладии, родии и железе. Механизм и методика измерений в очень чистых условиях. П е н т л е н д, Б о к р и с, Ш е л д о н** (Hydrogen evolution reaction on copper, gold, molybdenum, palladium, rhodium, and iron. Mechanism and measurement technique under high purity conditions. **P e n t l a n d** N., **B o c k r i s** J. O'M., **S h e l d o n** E.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 3, 182—194 (англ.)

Изучалась зависимость перенапряжения η водорода на Cu, Au, Mo, Pd, Rh и Fe от времени t и плотности тока i в р-рах HCl и NaOH (0,001—0,1 н.). Техника эксперимента позволяла проводить измерения в условиях высокой степени чистоты электродов, электролита и других материалов. Для Cu-, Au-, Pd- и Rh-катодов не наблюдалось изменений η с t при постоянной i. На основе эксперим. результатов вычислены константы a и b ур-ния Тафеля, ток обмена i_0, а также стехиометрич. число ν. Полученные значения ν и b использованы в качестве критерия для установления механизма р-ции выделения водорода. Сделан вывод, что разряд протона лимитирует процесс выделения водорода на Cu, Pd в кислых р-рах, на Cu, Pd, Rh в щел. р-рах и на Au в щел. р-рах при конц-ии NaOH<0,1 н. Скорость электрохим. десорбции лимитирует процесс на Fe в щел. р-рах и на Au в 0,1 н. NaOH. Замедленная диффузия атомов водорода или их рекомбинация 1-го порядка ($MH + H_{газ} \rightarrow H_2$) лимитируют скорость процесса на Rh в кислых р-рах. На Au в кислых р-рах и на Mo скорость процесса определяется электрохим. десорбцией и замедленной диффузией атомов водорода.

П. Луковцев

7313. **Коэффициент диффузии водорода в железных катодах. Б а р а н о в с к и й, Ш к л я р с к а я-С м я л о в с к а я, С м я л о в с к и й** (Diffusion constant of hydrogen in iron cathodes. **B a r a n o w s k i** B., **S z k l a r s k a-Ś m i a ł o w s k a** Z., **Ś m i a ł o w s k i** M.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 3, 5, № 2, 191—196, XVII (англ.; рез. русск.)

Из скорости выделения (СВ) H_2 из Fe-проволоки, предварительно насыщенной водородом путем катодной поляризации в 1 н. $H_2SO_4 + As_2O_3$, определен коэф. диффузии D водорода в Fe при 20°. СВ определялась воломометрически, причем Fe погружалось в воду. Обнаружены две стадии десорбции H_2 из Fe

с $D_I = 5{,}0 \cdot 10^{-7}$ и $D_{II} = 9{,}6 \cdot 10^{-8}$ *см²сек⁻¹*. D_I и D_{II}, вычисленные из времени, необходимого для максимально стационарного удлинения Fe-проволоки при катодной поляризации в 1 н. $H_2SO_4 + As_2O_3$ (РЖХим, 1955, 31330), являются величинами того же порядка. Найденные значения D на два порядка ниже значений D, полученных экстраполяцией результатов измерений при высоких т-рах. И. Багоцкая

7314. Электрохимические процессы окисления под давлением. Белина Т. Н., Красильщиков А. И., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1956, вып. 5, 356—363

В продолжение работы (РЖХим, 1955, 31327) исследовано анодное поведение гладкой и платинированной Pt и Ni в 1 н. KOH при 20° и различных поляризациях и давлениях P H_2. Показано, что зависимость между анодной плотностью тока i и потенциалом φ остается линейной до (+20)—(+30) *мв* (против н. в. э.) для обычной и до 0,2 *в* для предварительно анодно окисленной Pt. На Ni при P до 100 *атм* прямолинейная ветвь кривой (i, φ) охватывает область анодной и начало катодной поляризации. При $P > 120$ *атм* φ, начиная с +0,18 — +0,20 *в*, смещается при неизменной i до значения +0,42 *в*, при котором происходит фазовое окисление электрода. Высказано предположение о взаимном влиянии кислорода и водорода при их совместной адсорбции. Прочность поверхностных окислов растет с увеличением P H_2, а присутствие растворенного кислорода облегчает адсорбцию катодно образующихся атомов Н. А. Чемоданов

7315. Кинетика электродных процессов под давлением. Белина Т. Н., Красильщиков А. И., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1954, вып. 3, 175—192

См. РЖХим, 1955, 31327, 31334.

7316. Исследование кинетики электроокисления серной кислоты. Ефимов Е. А., Изгарышев Н. А., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 5, 1141—1149 (рез. англ.)

Методом поляризационных кривых при 18° в ячейке с керамич. диафрагмой на Pt-аноде (РЖХим, 1957, 22511) изучались кинетика электроокисления H_2SO_4 (5,0—36,87 н.) при i $4{,}17 \cdot 10^{-3}$—2,0 *а/см²*. Определялись также выходы по току (ВТ) H_2SO_5 и $H_2S_2O_8$, H_2O_2 и всего активного кислорода в р-ре ($H_2O_2 + H_2S_2O_8 + H_2SO_5$ в пересчете на $H_2S_2O_8$) в опытах по кратковременному (5 мин.) электролизу р-ров H_2SO_4 с применением i 2,0; 0,75 и 0,075 *а/см²* при 6—10°. Кривые ВТ — конц-ия H_2SO_4 проходят через максимум (РЖХим, 1956, 61173). Для $H_2S_2O_8$ и всего активного кислорода на этих кривых не обнаруживается характерных точек Д. И. Менделеева, т. е. точек, отвечающих составам $H_2SO_4 \cdot 6H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, $H_2SO_4 \cdot H_2O$, а высоты и положения максимумов по оси конц-ий изменяются с изменением i. ВТ H_2SO_5 заметно возрастают, начиная с конц-ии $H_2SO_4 \geqslant 13{,}35$ н. ($H_2SO_4 \cdot 6H_2O$), и достигают максимума при конц-ии H_2SO_4 24,61 н. ($H_2SO_4 \cdot 2H_2O$) для всех исследованных i. Зависимости (φ, $\lg i$) в области $i > 10^{-2}$ *а/см²* не описываются ур-нием Тафеля. Высказаны соображения о характере распределения тока между основными анодными р-циями в различных зонах конц-ий H_2SO_4. По мнению авторов, р-ция анодного разложения H_2SO_5 играет существенную роль в процессе электролиза H_2SO_4. Н. Хомутов

7317. Электролиз расплавленных солей. Исино, Тамура (熔融鹽電解. 石野俊夫, 田村英雄), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 5, 60—68 (японск.)

Обзор. Библ. 78 назв.

7318. Новые полярографические исследования. Швабе (Neuere polarographische Untersuchungen. Schwabe Kurt), Chem. Technik, 1957, 9, № 3, 129—139 (нем.); Wiss. Z. Techn. Hochschule Dresden, 1956—1957, 6, № 1, 1—10 (нем.)

Обзор новых полярографич. работ. Описана методика анализа малых кол-в примесей (<0,01%) Cu, Bi, Sb, As и Zn в электролитич. Pb. Приведены результаты исследований по косвенному полярографич. определению *o*-крезола (I) в смеси его изомеров. Найдено, что суммарная высота 2-ступенчатой волны восстановления продуктов конденсации I с бензотрихлоридом растет с увеличением конц-ии I в смеси. Приведены данные по полярографич. поведению ряда стероидных гормонов, по влиянию строения на $E_{1/2}$ ряда N-замещ. пиридиниевых солей, а также результаты исследований по влиянию органич. р-рителей на высоту волн и $E_{1/2}$ различных органич. деполяризаторов. С. Майрановский

7319. Макрокулонометрическая ячейка для определения числа электронов, участвующих в электродном процессе. Берг, Хорн (Makrocoulometrische Zelle zur Bestimmung der Elektronenaufnahme. Berg Hermann, Horn Günter), Chem. Technik, 1957, 9, № 3, 167—168 (нем.)

Описываются конструкция термостатируемой макрокулонометрич. ячейки, электрич. схема и методика работы. Изменение конц-ии деполяризатора определяется полярографически, а кол-во электричества — Ag-кулонометром. Ячейка снабжена стеклянным электродом для измерения pH. Буферность р-ра поддерживается ионообменной смолой. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 4437. С. Жданов

7320. Полярографические характеристики таллия, кадмия и цинка в водно-диоксановом растворителе. Турьян Я. И., Уч. зап. Кишиневск. ун-т, 1957, 27, 149—157

Полярографич. восстановление Tl^+, Cd^{2+} и Zn^{2+} в смесях диоксан (I)-H_2O (15—75 об.% I) на фоне 0,01 M LiCl является обратимым; при конц-иях 0,191—$0{,}905 \cdot 10^{-3}$ M наблюдается линейная зависимость между i_d и конц-ией. С ростом конц-ии I $E_{1/2}$ смещаются в положительную сторону и уменьшаются константы диффузионного тока. См. также РЖХим, 1956, 6505. В. Лукьяница

7321. Полярографическое определение ионов водорода на твердом платиновом электроде. Барди М. Б., Заринский В. А., Салей Л. А., Уч. зап. Кишиневск. ун-т, 1957, 27, 93—100

Исследовано полярографич. поведение гладкой Pt в р-рах HCl, предварительно насыщенных N_2, на фоне 0,1 н. KCl и 0,1 н. $NaNO_3$ при pH 3—4 в отсутствие перемешивания. В согласии с литературными данными наблюдались 2 потенциала выделения водорода: —0,56 и —1,03 *в* (насыщ. к. э.) в $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ н. HCl. Отмечается, что с платинированными и палладированными Pt-электродами также получаются четкие волны, сдвинутые, однако, в положительную сторону. Показано, что в интервале $1 \cdot 10^{-4}$—$1 \cdot 10^{-3}$ н. HCl возможно полярографич. определение конц-ии HCl со средней ошибкой ±3,5%. А. Чемоданов

7322. Окисление на анодах из галогенидов ртути. Кувана, Адамс (Oxidations at mercury halide anodes. Kuwana Theodore, Adams Ralph N.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3609—3610 (англ.)

При хронопотенциометрии (измерение зависимости потенциала электрода E от времени, прошедшего с начала электролиза, при постоянной силе тока) на неподвижном Hg-аноде в р-ре $2 \cdot 10^{-3}$ M HCl на фоне 0,3 M KCl получены 4 небольшие волны при +0,07; +0,5; +0,8 и +1,2 *в* (насыщ. к. э.). Установлено, что первая из них отвечает образованию Hg_2Cl_2 (I).

Если в том же р-ре присутствует N,N′-диметил-*n*-фенилендиамин (II), то вслед за 1-й волной (образование I) при +0,4 *в* наблюдается новая волна, отвечающая окислению II. Такие же анодные волны получены для анилина, *o*-фенилендиамина и гидрохинона. Указано, что если путем краткого электролиза дать образоваться на поверхности неподвижного Hg-электрода пленке I и затем ввести в р-р окисляющееся в-во и снимать обычные анодные полярограммы, то в случае II и ферроцианида получаются четкие волны, высоты пиков которых пропорциональны конц-иям р-в. С. Майрановский

7323. **Изучение анодных реакций. II. О полярограммах некоторых солей, имеющих более низкие потенциалы окисления, чем потенциал выделения кислорода. Аояги** (陽極反應の研究. 第 2 報. 酸素發生電位より低い酸化電位を有する數種の鹽の陽極反應のポーラログラムについて. 青柳茂), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1957, **78**, № 3, 369—373 (японск.)

При окислении на вращающемся Pt-микроэлектроде (на фоне 0,5 *M* $NaNO_3$) KJ, KBr, KCl, $NaNO_2$ и Na_2SO_3 образуют одноволновые, а $Na_2S_2O_3$— двухволновую полярограммы. На полярограммах KJ и в меньшей степени $NaNO_2$ наблюдаются максимумы. Предельный ток не зависит от конц-ии солей и во всех случаях больше ожидаемого (в особенности для KJ, KBr и KCl). Высота волны $NaNO_2$ увеличивается с ростом конц-ии H^+. Природа волн и предельного тока не выяснены. Сообщение I см. РЖХим, 1954, 49561; см. также РЖХим, 1957, 34062. Л. Яновская

7324. **Полярография ароматических гетероциклических соединений. IV. Восстановление хинолиновой и цинхомероновой кислот на ртутном капельном электроде. Волке** (Polarografie aromatických heterocyklických sloučenin. IV. Redukce kyseliny chinolinové a cinchomeronové na rtutové kapkové elektrodě. Volke Jiří), Chem. listy, 1957, **51**, № 3, 414—423 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 6, 1777—1788 (нем., рез. русск.)

Хинолиновая (I) и цинхомероновая к-ты (II) восстанавливаются на Hg-электроде в трех формах в зависимости от pH. Соответствующие двухэлектронные волны приписаны восстановлению свободной к-ты, 1- и 2-валентного анионов. Высоты волн свободной к-ты и 1-валентного аниона понижаются с ростом pH, и зависимость тока от pH обладает формой кривой диссоциации. Эту форму автор объясняет соединением аниона к-ты с ионом H^+ в области около капельного электрода с образованием недиссоциированной к-ты или ее 1-валентного аниона. Константы скорости этих р-ций вычислены из потенциометрич. и полярографич. измерений. $E_{1/2}$ недиссоциированной формы I сдвигается от —0,87 (pH 2,34) до —1,22 *в* (pH 6,65) (норм. к. э.), для II от —0,74 (pH 2,5) до —1,10 *в* (pH 6,20). Волны анионов I и II сдвинуты соответственно на 150 и 200 *мв* к отрицательным $E_{1/2}$. Волна 2-валентного аниона наблюдается только в присутствии многовалентных катионов (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, La^{3+}) при —1,70 *в* для II и —1,78 *в* для I, эти волны не зависят от pH. I восстанавливается в кислых р-рах с образованием двух волн, сопровождающихся адсорбционными предволнами. Недиссоциированная II восстанавливается в кислых р-рах обратимо, как и пиридин-4-карбоновая к-та и ее сложный эфир, что доказано осциллографич. методом и применением переключателя Калоусека. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 40785. P. Zuman

7325. **Полярографическое поведение кинетина. Лейко, Семпинская** (Polarographic behaviour of kinetin. Leyko W., Sempińska E.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl. 2, **5**, № 3, 75—78 (англ.; рез. русск.)

Кинетин (6-фурфурилметиламинопурин) (I), выделенный из ДНК и полученный синтетически, дает волну на фоне 0,1 н. HCl с $E_{1/2}$, близким к $E_{1/2}$ аденина. Начальная конц-ия I вычислена путем добавления стандартного р-ра аденина. Результаты полярографич. определений сопоставлены и хорошо согласуются с результатами спектрофотометрич. измерений. Н. Малюгина

7326. **Сесквитерпены и азулены. Сообщение 122. Азуленальдегиды и азуленкетоны. Полярографическое восстановление азуленкетонов со стерически нарушенной компланарностью. Гердиль, Хейльброннер** (Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene. 122. Mitteilung. Azulenaldehyde und Azulenketone. Die polarographische Reduktion von sterisch gehinderten Azulenketonen. Gerdil R., Heilbronner E.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 1, 141—156 (нем.; рез. англ.)

По описанной ранее методике (РЖХим, 1957, 59911) в буферных р-рах в 50%-ном этаноле (pH 2—13) изучено полярографич. поведение 1-ацетилазулена (I); 1-метил-3-ацетилазулена (II); 2-метил-1-ацетилазулена (III); 3-ацетилгвайазулена (IV); 3-бензоилгвайазулена (V); 1,3-диацетилазулена (VI) и 2-метил-1,3-диацетилазулена (VII). I—V дают одну волну восстановления (В) в области pH 2—8 ($dE_{1/2}/d$pH ≈ ≈—70 *мв*/ед. pH); при pH>9 $E_{1/2}$ от pH не зависит ($E_{1/2}$*). VI и VII дают по две волны (2-я при pH < <6), $E_{1/2}$ 1-й волны зависит от pH так же, как и у I—V. Предельные токи волн уменьшаются с ростом pH. С использованием приближения Хюккеля методом молекулярных орбит (ММО) рассчитаны плотности зарядов, порядок связи и свободные валентности атомов и связей плоских моделей изученных в-в, их радикалов (Р) и катионов. Найдено, что изменения $E_{1/2}$ в ряду I—IV и VI—VII (в 1-й стадии образуются Р) не согласуются с предсказанными по ММО; это подтверждает некопланарность (НК) ядра азулена и карбонильной группы (КГ) в III, IV и VII благодаря наличию группы CH_3. НК подтверждена также отсутствием совпадения хода изменения измеренных авторами частот колебаний КГ (ν) в ряду I, III, IV и VI, VII с предсказанным по ММО. Указано на наличие параллелизма в изменении $E_{1/2}$ и ν в ряду I—IV. В случае В в щел. среде, когда первичным продуктом электродной р-ции является анион, результаты расчета указывают на неизменность порядка связи С—С между ядром и КГ при В; в соответствии с этим на $E_{1/2}$* не влияет отсутствие копланарности, и изменения $E_{1/2}$* соответствуют предсказанным по ММО. Сообщ. 121 см. РЖХим, 1958, 8095. С. Майрановский

7327. **О механизме окисления и восстановления ниациновых дегидраз. II. Сравнение полярографического поведения дифосфопиридиннуклеотида (кодегидразы I) и хлорида N-метилниацинамида. III. Химическая природа продукта второй стадии полярографического восстановления N-метилниацинамида. Море** (Sul meccanismo di ossido-riduzione delle deidrasi niaciniche. II. III. Natura chimica del prodotto del secondo stadio di riduzione polarografica dell'N-metil-niacinamide. Moret V.), Giorn. Biochim., 1955, **4**, 192; Arch. sci. biol., 1956, **40**, № 6, 635—640 (итал.)

II. Изучено полярографич. поведение дифосфопиридиннуклеотида (I) при различных pH. Восстановление (В) I протекает в 2 стадии, причем в 1-й стадии участвует 1 электрон и образуется радикал типа семихинона. Найдено, что В I протекает по пиридиновому кольцу и происходит легче, чем В ниацинамида. Адениннуклеотид полярографически не восстанавливается. С. Майрановский

III. Для выяснения природы продукта, образующегося на 2-й стадии восстановления (В) N-метилникотинамида проведено В I на Hg-катоде при pH 7,3 и $E = -1,6$ *в* (насыщ. к. э.). По спектру поглощения при 320—450 *мμ* с максимумом при 360 *мμ* был идентифицирован *N*-метилдигидрониацинамид, получаемый также при хим. В I под действием $Na_2S_2O_4$. Сообщение I см. РЖХимБх, 1956, 22964. Г. Вигдорович

Электроосаждение металлов 8648, 8659. Коррозия 8359—8361, 8363—8367, 8373. Полярография 7378, 7399, 7549—7551. Хим. источники тока 8643. Электропроводность 7178, 7276, 7398. Методика электрохим. измерений 7287, 7359, 7368, 7371, 7532, 7548. Электрохимия расплавов 7291, 7359. Др. вопр. 6853.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

7328. Изучение монослоев. Часть V. Образование монослоев сульфированных азокрасителей на воде и водных растворах. Камерон, Джайлс (Studies in monolayers. Part V. Formation of monolayers by sulphonated azo-dyes on water and aqueous solutions. Cameron A., Giles C. H.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3140—3144 (англ.)

С помощью поверхностных весов сняты изотермы расширения монослоев (МС), образуемых на поверхности воды и водн. р-ров азокрасителями (АК), молекулы которых содержат одну или две сульфогруппы и углеводородные цепи различной длины. На чистой воде МС образуют лишь АК с длинной (C_{12}— C_{17}) цепью; площадь на одну молекулу при этом составляет лишь 20—25% от теоретической, рассчитанной по модели. На водн. р-рах NaCl, на р-рах к-т с pH 1,2 и особенно на р-рах $BaCl_2$ МС могут образоваться из всех изученных АК; в этом случае предельная площадь на молекулу близка к теоретической. Сульфогруппы молекулы АК располагаются на поверхности р-ра, а длинная углеводородная цепь — перпендикулярно поверхности. На р-рах $CuCl_2$, насыщенных CO_2, получаются МС АК, трудно сжимаемые из-за образования поперечных связей. Эквивалентные смеси АК с цетилтриметиламмонийбромидом образуют смешанные МС на чистой воде, при этом наблюдается частичное растворение комплекса АК с детергентом. Часть IV см. РЖХим, 1956, 62864. И. Слоним

7329. Отношение концентраций в пене и в оставшейся жидкости при пенном фракционировании. Кеворкян, Гейден (Froth-frothate concentration relations in foam fractionation. Kevokian Victor, Gaden Elmer L., Jr), A. I. Ch. E. Journal, 1957, **3**, № 2, 180—182 (англ.)

По величине поверхностного натяжения γ определена конц-ия $C_п$ изобутилового спирта (I) в пене, образующейся при пропускании воздуха через водн. р-р I, и конц-ия I в оставшейся жидкости $C_ж$. Опыты проведены при т-ре 27°, исходной конц-ии C от нуля до насыщения и при влажности пропускаемого воздуха 88, 91 и 96%. Отношение $C_п / C_ж$ определяется двумя процессами: адсорбцией I в поверхностном слое, увеличивающей $C_п$ за счет $C_ж$, и преимущественным испарением воды из р-ра при пропускании тока воздуха, увеличивающим $C_ж$. Если воздух насыщен водяным паром, действует лишь 1-й фактор, и, в согласии с ур-нием Гиббса, $C_п > C_ж$. При меньшей влажности воздуха идет испарение I. При этом в области больших C, в которой величина $d\gamma / dC$, определяющая адсорбцию, невелика, наблюдается аномалия: $C_п < C_ж$. Изменение влажности продуваемого воздуха может быть использовано при управлении процессом пенного фракционирования. И. Слоним

7330. Адсорбция водорода на слоях никеля, конденсированных в глубоком вакууме. Кавтарадзе Н. Н., Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 4, 822—825

Исследована адсорбция H_2 при т-рах от —195 до 100° и давлениях 10^{-6}—$4 \cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст. на слоях Ni, полученных возгонкой в вакууме $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ *мм* рт. ст. Исследование проводилось на объемной установке методом последовательных впусков или натекания через капилляр. Показано, что адсорбция H_2 на Ni, а также на Fe, Cr и Pt слагается из обратимой и необратимой частей. Обратимая часть резко зависит от давления и т-ры, необратимая — в основном от т-ры. Доля обратимой части (3% при —195°) резко возрастает с повышением т-ры. Влияния давления на величину адсорбции в изученном интервале давлений не обнаружено. А. Сарахов

7331. Вторичная эмиссия никеля при поверхностной адсорбции газов и паров. Ленк (Lenk Rudolf), Чехосл. физ. ж., 1956, **6**, № 6, 620—621

Исследовано влияние адсорбированной пленки газа на вторичную эмиссию электронов с поверхности спектрально чистого Ni. Сняты кривые зависимости коэф. вторичной эмиссии σ от энергии падающих первичных электронов E_p для откачанного в вакууме Ni (I) и образцов, дегазированных при 800° в течение 1 часа и 2 час. На кривой для I имеется максимум в области $E_p = 200$ *эв*. При температурной тренировке образца максимум сглаживается и смещается в сторону больших E_p (до 500 *эв*). Появление максимума автор объясняет воздействием электрич. поля адсорбированных диполей или ионов газа, ускоряющих вырывание вторичных электронов из объема Ni. На вторичные электроны, возникающие на большей глубине, электрич. поле не действует, что подтверждается слиянием трех кривых при высоких E_p (1000 *эв*). В. Афанасьев

7332. Взаимодействие инертных газов с графитом. Кроуэлл (Interaction of rare gases with graphite. Crowell A. D.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1407—1408 (англ.)

Приведены схема и результаты вычислений потенциальной энергии взаимодействия $-U_0$ и вибрационных частот для атомов Ne, Ar, Kr и Xe, расположенных над базисной плоскостью графита. Для потенциальной энергии взаимодействия атома газа с атомами углерода решетки принято обычное выражение: $\varphi = -\mu \Sigma r^{-6} + \nu \Sigma r^{-12}$. Решетка графита аппроксимирована рядом плоскостей с равномерным распределением в-ва. Вычисленные значения $-U_0$ в *кал/моль* равны: Ne 746, Ar 1800, Kr 2720 и Xe 3370. Б. Беринг

7333. Протонная релаксация на твердых катализаторах. Хикмотт, Селвуд (Proton relaxation on catalytic solids. Hickmott T. W., Selwood P. W.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 4, 452—457 (англ.)

Методом спинового эхо измерены величины времени, t спин-решеточной релаксации протонов жидкостей (вода, метанол, этанол, *н*-гексан), адсорбированных на: 1) диамагнитных — носителе γ-Al_2O_3 (200—280 *м²/г*) и катализаторах ZrO_2 (9,4%)-Al_2O_3 (4,3%)-SiO_2 (86,2%) и Al_2O_3 (13%)-SiO_2 (67%)-H_2O (20%) (740 *м²/г*); 2) парамагнитных окисных катализаторах MnO_2 и CuO, нанесенных на γ-Al_2O_3 с разбавлением чистой γ-Al_2O_3 до 1,00 и 0,50%, соответственно. У жидкостей (особенно ассоциированных), адсорбированных на диамагнитных сорбентах, t значительно меньше, чем у свободных жидкостей, и линейно возрастает с кол-вом молей n жидкости, адсорбированной 1 *г* сорбента;

уменьшение t тем больше, чем больше уд. поверхность сорбента. У жидкостей, адсорбированных на нанесенных MnO_2 и CuO, наблюдалось 3 типа относительного расположения прямых (n, t) для разных степеней покрытия γ-Al_2O_3 катализатором. Вода, адсорбированная на нанесенной CuO, ведет себя аномально, по-видимому, из-за перехода свободных ионов Cu^{2+} из решетки в адсорбционный слой воды. Сделан общий вывод, что диамагнитные в-ва взаимодействуют с протонами адсорбированных жидкостей подобно парамагнитным ионам. Предложена качеств. теория явления, учитывающая взаимодействие протонов жидкостей с дефектами решетки сорбента. Лабильные протоны воды и спиртов (особенно в монослое) сильно взаимодействуют с поверхностью сорбентов; в последующих слоях взаимодействие меньше (РЖХим, 1958, 4009). У адсорбированного *н*-гексана, не имеющего лабильных протонов, взаимодействие протонов с сорбентом слабое и снижение t гораздо меньше.
З. Высоцкий

7334. **Измерения диэлектрических проницаемостей иммерсионным методом и исследование адсорбции на поверхностно-активных веществах. Сообщение 2. Измерения диэлектрической проницаемости иммерсионным методом и опыты по седиментации и адсорбции на окиси алюминия. (К выяснению роли растворителя в хроматографии).** Эберт, Лангхаммер (Immersions-DK-Messungen und Adsorptionsuntersuchungen an oberflächenaktiven Substanzen. 2. Mitt. Immersions-DK-Messungen, Sedimentations- und Adsorptionsversuche an Aluminiumoxyd. (Ein Bietrag zur Erklärung der Lösungsmitteleinflüsse bei der Chromatographie). Ebert G., Langhammer G.), Z. phys. Chem. (DDR), 1957, **207**, № 1—2, 27—44 (нем.)

Измерена диэлектрич. проницаемость D образца Al_2O_3 для хроматографии описанным ранее (сообщение 1, РЖХим, 1957, 71282) методом. При применении чистых жидкостей получено значение $D = 8{,}5 \pm 0{,}1$, а в смесях бензола с нитробензолом или с дихлорэтаном кажущееся значение $D = 8{,}9 \pm 0{,}1$, что объясняется адсорбцией компонентов смеси на Al_2O_3. При седиментации Al_2O_3 в углеводородах, алифатич. и ароматич. галоидопроизводных и в эфире образуется четкая граница между порошком и р-ром, а в других жидкостях, напр. в нитробензоле,— размытая граница из-за взаимодействия поверхности частиц с молекулами жидкости. Измерена адсорбция ряда органич. в-в в слое Al_2O_3 из р-ров в циклогексане. Автор объясняет полученные результаты, исходя из того, что спирты, фенолы и амины адсорбируются благодаря образованию водородных связей, ароматич. и ненасыщ. соединения — вследствие поляризации системы π-электронов, галоидопроизводные — из-за дипольного взаимодействия. Большая элюирующая способность пиридина связана не с его адсорбируемостью, не превышающей адсорбируемости ряда других в-в, а со способностью пиридина к образованию соединений с адсорбированными молекулами.
И. Слоним

7335. **Адсорбция из смешанных растворов. I. Адсорбция соляной и уксусной кислот, уксусной и щавелевой кислот, соляной и щавелевой кислот.** Дин-Ин-жу, Фу Ин (Adsorption from mixed solutions. I. Adsorption of hydrochloric and acetic acids, acetic and oxalic acids, hydrochloric and oxalic acids. Ting Yin-ju, Fu Ying), Scientia sinica, 1957, **6**, № 1, 91—109 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 57683.

7336. **Напряжения и деформации в системах адсорбент — адсорбат. II.** Флад (Stresses and strains in adsorbent — adsorbate systems. II. Flood E. A.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 1, 48—60 (англ.)

При помощи описанного ранее (часть I, РЖХим, 1955, 34183) прибора, помещенного в термостат с т-рой $24{,}8 \pm 0{,}1°$, находящийся в свою очередь в термостатированной на $27 \pm 0{,}2°$ комнате, измерено относительное удлинение угольных стержней при адсорбции на них He, Ar, H_2, N_2 и H_2O при давлениях до 110—140 *атм*. Полученные результаты хорошо описываются выведенными ранее (часть I) и в данной работе ур-ниями с эмпирич. поправочным коэф. Показано, что в общем случае адсорбционный потенциал в порах адсорбента зависит от его текстуры, увеличиваясь в более тонких порах с утолщенными стенками и уменьшаясь в крупных порах с более тонкими стенками. См. также РЖХим, 1955, 16060; 1956, 3549; 1957, 14947.
З. Высоцкий

7337. **Поверхностные свойства окиси магния.** Разук, Михаиль (Surface properties of magnesium oxide. Razouk R. I., Mikhail R. Sh.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 7, 886—891 (англ.)

Поверхностные свойства MgO изучены путем определения адсорбции *н*-гексана и циклогексана на продуктах дегидратации бруцита в присутствии воздуха и в вакууме. При кальцинировании на воздухе в течение 5—24 час. образуется продукт, уд. поверхность S которого возрастает с т-рой кальцинирования T вплоть до максимума при 500°. Дальнейшее повышение T до 1100° ведет к значительному снижению S. При дегидратации в вакууме S очень мало меняется вплоть до 650°, заметно уменьшается при дальнейшем повышении T и становится исчезающе малой также при 1100°. Увеличение продолжительности нагревания при $T > 500°$ на воздухе ведет к уменьшению S. При дегидратации под вакуумом такой же эффект наблюдается при более высоких T, в то время как при более низких T отмечается увеличение S со временем по мере разложения бруцита. Результаты обсуждаются на основе современных представлений о процессах спекания.
По резюме авторов

7338. **Молекулярные сита. Их свойства и применение.** Хара (モレキユラー．シーブ．その性質と應用．原伸宜），化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1957, **10**, № 2, 63—69 (японск.)

7339. **К теории хроматографии. I, II.** Смит, Хук (On the theory of chromatography. I, II. Smit W. M., Hoek A. van den), Recueil trav. chim., 1957, **76**, № 7, 561—576, 577—589 (англ.)

I. Подвергнуты критике теории хроматографии Вильсона, де Во и Мартина и Синджа. Теория де Во может быть освобождена от непоследовательностей и внутренних противоречий, если вместо использования понятия об «абсолютных» изотермах сорбции ввести «преимущественные» (preferential) изотермы. Если для компонента i абс. изотерма сорбции выражается функцией f, определяемой соотношением $Mf_i = vC_i^*$, где M — масса сорбента, v — объем сорбированной фазы и C_i^*—конц-ия в ней компонента i, то преимущественная изотерма выражается для одного из компонентов бинарной смеси жидкостей функцией F_i, согласно определению: $MF_i = V(C_i' - C_i)$, где V — объем жидкой смеси, содержащей компонент i при конц-ии C_i'; C_i — равновесная конц-ия. В отличие от функции f_i, которая всегда положительна, функция F_i может принимать и отрицательные значения и поддается непосредственному эксперим. определению. С введением функции F_i автоматически, без каких-либо дополнительных допущений, учитывается влияние р-рителя, которым является один из компонентов бинарной смеси. Рассматриваются принципиальные основания для распространения теории на систему из трех компонентов.

II. Для бинарных смесей *н*-гексана с $CHCl_3$ или с CCl_4 определены преимущественные изотермы адсорбции на силикагеле, а затем произведены тщательные колич. определения формы выходных кривых $CHCl_3$ и CCl_4 при элюировании *н*-гексаном на колонках со слоем силикагеля различной длины. Описаны усовершенствования техники колич. хроматографич. опытов. Эксперим. точки диффузного фронта хроматографич. полос с большой точностью ложатся на кривые, вычисленные на основе функции F_i, согласно развитой выше теории. Столь же близкое согласие между опытом и теорией найдено и при обращении эксперимента — для полосы *н*-гексана при элюировании хлороформом, когда F отрицательна. Наблюдаемое размытие границ в наибольшей степени обусловлено просачиванием жидкости через каналы в слое неплотно уложенного сорбента и не может быть отнесено ни за счет продольной диффузии, ни за счет неравновесных условий опыта, так как влияние последних незначительно. В. А.

7340. **К теории адсорбционной хроматографии жидких смесей. Часть II. Бинарные смеси в полном интервале концентраций. Клинкенберг, Беле** (On the theory of adsorption chromatography for liquid mixtures. Part II. Binary mixtures over the full concentration range. Klinkenberg A., Baylé G. G.), Recueil trav. chim., 1957, **76**, № 7, 607—621 (англ.)

В существующих теориях хроматографии наблюдается чрезвычайная неопределенность физ. содержания используемых величин. Подвергнуты крит. анализу понятия: «полное содержание в-ва на 1 ед. длины слоя сорбента» и «полный объем, занятый жидкостью в слое сорбента», входящие в ур-ния материального баланса в-ва в элементарном слое. В случае хроматографии бинарных жидких смесей необходимо пользоваться величинами «относительной» или иначе «преимущественной» адсорбции как наиболее однозначными и непосредственно определяемыми. В случае неизбежности использовать «абсолютные» изотермы адсорбции необходимо отдельно определять величину объема адсорбированной фазы; пренебрежение этой величиной значительно снижает ценность многих эксперим. и теоретич. работ. Авторы соглашаются с выводами Хука (см. пред. реф.), но оспаривают правильность его рассуждений и приоритет введения «преимущественных» изотерм в теорию хроматографии. Часть I см. РЖХим, 1955, 28638. В. Анохин

7341. **Основные представления об адсорбции, используемые в теории хроматографии растворов на твердых сорбентах. Беле, Клинкенберг** (The basic concepts of adsorption required in the theory of liquidsolid chromatography. Baylé G. G., Klinkenberg A.), Recueil trav. chim., 1957, **76**, № 7, 593—606 (англ.)

Для колич. выражения адсорбции компонентов жидкой смеси на твердой поверхности, согласно представлениям Гиббса, развитым далее Гуггенгеймом и Адамом (Guggenheim E. A., Adam N. K., Proc. Roy. Soc., 1933, **A139**, 218), наиболее правильным является использование понятия о «поверхностном объеме» Φ. Если адсорбция не сопровождается изменением общего объема системы, то ΣΦ для всех компонентов равна 0. Для случая бинарных смесей жидкостей условие $\Phi_1 + \Phi_2 = 0$ определяет понятие о «преимущественной» или «относительной» адсорбции и противоположность знаков Φ_1 и Φ_2. Целесообразно относить Φ к единице массы (M) сорбента. Эта величина F^v определяется ф-лой $F_i^v = V(c_i^0 - c_i)/M$, где V — общий объем системы, c_i^0 и c_i — исходная и равновесная объемные доли компонента i в жидкой фазе системы. Соотношение между абс. адсорбцией f_i^v и F_i^v выражается равенством: $f_i^v = F_i^v + v_a c_i$, где v_a — объем адсорбционного слоя, который должен быть обязательно определен для адекватного колич. описания явления. Введение величины F^v избавляет от необходимости определять v_a, что значительно упрощает теоретич. анализ адсорбционной хроматографии. В. Анохин

7342. **Попытка объяснения поведения сахаров при хроматографии на бумаге. Егер, Рамель, Шиндлер** (Versuch zur Erklärung des papierchromatographischen Verhaltens von Zuckern. Jäger Herbert, Ramel A., Schindler O.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 5, 1310—1319 (нем.)

Теоретически рассмотрен вопрос движения пятен сахаров (I) при хроматографии на бумаге. Предполагая, что I в р-ре находится в двух различных формах а и б, между которыми устанавливается равновесие с константой $K = 1$, автор находит, что средняя абс. разница σ смещений пятна за время опыта t при подвижностях в состояниях а и б соответственно $u_а$ и $u_б$ выражается ф-лой $\sigma = \sqrt{t\tau}\,(u_а - u_б)$, где τ — среднее время жизни в одном из состояний (так как $K = 1$, то $\tau_а = \tau_б = \tau$). Отсюда видно, что при отсутствии равновесия между двумя формами $\tau = t$ и расстояние между пятнами а и б наибольшее, при равновесии $\tau \to 0$ пятна сближаются и превращаются в одно, размытие которого характеризуется величиной σ. Последний случай и наблюдается при хроматографии I на бумаге. В эксперим. части работы выявлено влияние положения OH-группы в пиранозидной форме монозы на значение R_f; наибольшее влияние OH оказывает в положении 2. Л. Дмитренко

7343. **Радиальная хроматография на бумаге. Рикимару** (環狀濾紙クロマトグラフイー.力丸光雄), 化學の領域, Кагаку-но рёики, J. Japan. Chem., 1956, **10**, № 2, 144—150 (японск.)

7344. **Распределительная хроматография в паровой фазе. Бюзон, Могадам** (La chromatographie de partage en phase vapeur. Buzon J., Moghadame P. E.), Rev. Inst. franç. petrole, 1956, **11**, № 12, 1616—1628 (франц.; рез. англ., исп.)

Изучено влияние т-ры и стационарной фазы (СФ) на эффективность разделения в газожидкостных колонках. Установлено, что добавление к СФ соединения с теми же функциональными группами, как у разделяемых компонентов, повышает удерживающий объем последних; при разделении спиртов, аминов и ароматич. углеводородов в качестве добавок рекомендуется употреблять соответственно глицерин, триэтаноламин и пикриновую к-ту. На колонке с динонилфталатом осуществлено разделение смесей циклогексан-бензол, на колонке с парафином — разделение насыщ. углеводородов C_5— C_8, на колонке с глицерином — смеси циклогексанол-циклогексанон. Описано применение метода «внутреннего стандарта» при разделении смесей бензол-изооктан, толуол-изооктан и толуол-бензол. Т. Леви

7345. **Кинетическая модель хроматографической дисперсии и электродиффузии. Гиддингс** (Kinetic model for chromatographic dispersion and electrodiffusion. Giddings J. Calvin), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 6, 1755—1756 (англ.)

Показано, что предположения, положенные в основу теории процесса электродиффузии, и конечное выражение для коэф. электродиффузии D (РЖХим, 1957, 7014) идентичны с таковыми при рассмотрении кинетики хроматографич. процесса на упрощенной модели (РЖХим, 1957, 60250). Однако в 1-м случае сделано неправильное допущение, что прямой и обратный

переходы молекулы из одного состояния в другое не зависят друг от друга, и не принимается во внимание то обстоятельство, что суммарное время пребывания молекулы в обоих состояниях должно равняться времени опыта. Это учтено во 2-м случае и поэтому в окончательное выражение для D вошел множитель $1/2$.
Л. Дмитренко

7346. **Свойства ионитов, насыщенных мылами.** **Рихтер** (Über das Verhalten seifenbeladener Ionenaustauscher. Richter G.), Z. phys. Chem.(BRD), 1957, 12, 3—4, 247—263 (нем.)

Исследованы свойства сильнокислотного сульфофенолформальдегидного и слабокислотного полиакрилатного катионитов (К), обработанных р-рами катионных мыл — хлорида (I) и бромида (II) цетилтриметиламмония или бромида цетилпиридиния. Прочность сорбционной связи катионов мыл с обменными группами К чрезвычайно велика и сорбенты, вследствие этого, приобретают свойства анионитов. Сорбция мыл сульфофенолформальдегидным К и его набухание практически не зависят от конц-ии мыла в р-ре, а в случае полиакрилатного К наблюдается характерная зависимость этих свойств от конц-ии и природы мыла и от pH. Имеются крит. значения pH, не совпадающие для разных мыл, при которых происходит резкое уплотнение сорбента, объясняемое эффектом ассоциации катионов мыла в фазе ионита. В интервале pH между крит. значениями для I и II, ионит представляет чрезвычайно чувствительную механо-хим. систему, резко реагирующую изменением объема на замену анионов Cl^- на анионы Br^-. Аналогичной чувствительностью по отношению к замене Na^+ на K^+ обладают системы из поливинилпиридина в р-рах лаурилсульфатов Na и K.
В. Анохин

7347. **Анионный обмен металлических комплексов. Система серебро-тиосульфат.** **Маркус** (The anion exchange of metal complexes. The silver-thiosulphate system. Marcus Y.), Acta chem. scand., 1957, 11, № 4, 619—627 (англ.)

Методами Крауса и Мура (РЖХим, 1953, 8313) и Готлиба и Грегора (РЖХим, 1956, 3581) на основе измерений распределения Ag^+, меченного радиоизотопом Ag^{100}, и аниона $S_2O_3^{2-}$ между анионитом дауэкс-1 и 0,01—4 M р-рами тиосульфата Na вычислены активности $S_2O_3^{2-}$ в фазе смолы и константы k последовательных ступеней комплексообразования Ag^+ с тиосульфатом. Путем анализа данных, полученных при статич. постановке опытов и при элюировании на колонках, сделан вывод о преобладающей в р-ре форме комплекса $Ag(S_2O_3)_3^{5-}$, находящегося в равновесии с сорбированной формой $RAgS_2O_3$ согласно р-ции $Ag(S_2O_3)_3^{5-} + {}^1/_2 R_2S_2O_3 \rightleftarrows RAgS_2O_3 + {}^5/_2 S_2O_3^{2-}$, где R — эквивалент катионов анионита; константа равновесия этой р-ции равна 5. Неисправленная константа р-ции $Ag(S_2O_3)_2^{3-} + S_2O_3^{2-} \rightleftarrows Ag(S_2O_3)_3^{5-}$ равна $2{,}5 \pm 0{,}5$ при ионной силе 1—2.
В. Анохин

7348. **Рассеяние растворенного вещества в потоке через зернистую насадку.** **Беран** (Dispersion of soluble metter in flow through granular media. Beran Mark Jay), J. Chem. Phys., 1957, 27, № 1, 270—274 (англ.)

Теоретич. анализ вопроса о рассеянии растворенного в-ва, вводимого в поток р-рителя в трубе с зернистым наполнителем. Решение дается для малых скоростей течения; показано, что для каждого сечения стандартные отклонения от нормального распределения пропорциональны корню квадратному из времени. В условиях работы ионообменных колонок неравномерности распределения конц-ий, обусловленные течением, незначительны и поправки на этот эффект пренебрежимо малы.
В. Анохин

См. также: Адсорбция 7102, 7242, 7255, 7298, 7305, 7314, 8290. Поверхн. натяжение 7152, 7179, 7180; 2816 Бх. Исслед. поверхностей 7101, 7105, 7244, 7248, 7509. Хроматография 7544, 7601, 7664, 7674, 7676, 7692, 7772; 2723Бх, 2726Бх, 2754Бх. Ионный обмен 7102, 7368, 7720; 2735Бх, 2767Бх, 2804Бх. Электрофорез 7100, 2729Бх, 2731Бх, 2773Бх. Тонкие пленки 7030, 8364, 8644; 2779Бх

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

7349. **Применение метода аппроксимации к расчету течения дисперсных систем.** **Тябин Н. В., Виноградов Г. В.**, Коллоидн. ж., 1957, 19, № 4, 505—510 (рез. англ.)

На примерах течения пластичных смазок в подшипниках скольжения и битумов вдоль наклонных поверхностей показана необходимость оценки конкретных значений максим. касательных напряжений и градиентов скорости при аппроксимации кривых течения дисперсных систем. Получено выражение для крутящего момента в зависимости от угловой скорости вращения при течении пластичной дисперсной системы в кольцевом зазоре между коаксиальными цилиндрами, когда кривая течения может быть аппроксимирована n ур-ниями Шведова — Бингама. Рассмотрено течение слоя неньютоновской жидкости вдоль наклонной поверхности. Определены законы распределения скоростей течения в слоях и на поверхности неньютоновской жидкости, когда ее кривые течения аппроксимируются двумя ур-ниями Ньютона и двумя ур-ниями Шведова — Бингама.
Резюме автора

7350. **Электровязкостный эффект в коллоидных системах.** **Мукерджи** (The electroviscous effect in colloidal systems. Mukerjee Pasupati,) J. Colloid Sci., 1957, 12, № 3, 267—270 (англ.)

Обсуждены литературные данные по вязкости ряда эмульсий и золя AgJ; они могут интерпретироваться как электровязкостный эффект 1-го порядка (т. е. обусловленный только взаимодействием частиц с р-рителем). Этот эффект может быть большим; его классич. интерпретация и теоретич. описание Бута удовлетворительно согласуются с эксперим. данными для белков и мыльных мицелл. Поэтому нет оснований пересматривать интерпретацию электровязкостного эффекта на основе нового представления об иммобилизации молекул р-рителя вокруг заряженных колл. частиц.
С. Френкель

7351. **Об образовании мицелл додециламмониевыми солями жирных кислот в неполярных растворителях.** **Китахара** (On micelle formation of dodecylammonium salts of fatty acids in nonpolar solvents. Kitahara Ayao), J. Colloid. Sci., 1957, 12, № 3, 342—343 (англ.)

Описано приготовление и поведение р-ров бутирата и каприлата додециламмония (I и II) в бензоле, циклогексане и CCl_4. Ранее описанным методом (РЖХим, 1956, 15793) определялась степень солюбилизации воды S (в молях H_2O на моль детергента) этими солями в указанных р-рителях. S линейно растет с конц-ией соли c. Экстраполяция графика (S, c) к $S = 0$ дает кажущиеся значения крит. конц-ии мицеллообразования c (кр.) (в *моль/л*). Для I (в порядке перечисления р-рителей) c (кр.) = 0,016; 0,002 и 0,016, а S =

= 4,6; 24 и 4,3. Для II c (кр.) = 0,030; 0,016 и 0,072; S = 2,8; 3,0 и 1,9. С. Френкель

7352. О пептизации лигнина. Бузаг, Тар (A lignin peptizációjáról. Buzágh Aladár, Tar Ildikó), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 4—5, 132—143 (венг.; рез. нем.)

Изучена пептизация препаратов лигнина (I), полученных из ржаной соломы, еловых опилок и торфа экстракцией спирт. щелочью и диоксаном. Все образцы I, так же как и гуминовая к-та, пептизируются в соответствии с правилом осадка Оствальда — Бузага. Зависимость перешедшего в золь кол-ва I от кол-ва I в осадке выражается кривой, типичной для диссолюционной пептизации, с максимумом и следующей за ним горизонтальной частью. Содержание метокси-групп в р-ре меньше, чем в осадке; эквивалентный и мицеллярный вес золя зависит от кол-ва осадка, что свидетельствует о хим. и дисперсионной неоднородности I. Пептизуемость I уменьшается в присутствии электролитов. Действие различных катионов определяется правилами валентности и лиотропного ряда. И. Слоним

7353. Движение частиц в суспензиях, подверженных сдвигу. V. Жесткие палочки и (образующиеся при столкновениях) дублеты сфер. Барток, Мейсон (Particle motions in sheared suspensions. V. Rigid rods and collision doublets of spheres. Bartok W., Mason S. G.), J. Colloid Sci., 1957, 12, № 3, 243—262 (англ.)

Исследовалось вращение жестких стержневидных частиц (из орлоновых волокон), сплавленных дублетов стеклянных шариков (диам. 107 ±5 μ), и «переходных» дублетов, образующихся при столкновениях таких сфер, взвешенных в жидкости малой вязкости (CCl_4), подверженной ламинарному сдвигу. Во всех случаях ур-ния движения хорошо согласуются с теоретич. ур-нием Джеффери для жестких вытянутых сфероидов, характеризуемых эквивалентным осевым отношением r_e. Столкновения не носят выраженного характера, т. е. непосредственный контакт частиц не имеет места. Пути сближения и расхождения криволинейны и являются зеркальными отображениями друг друга; при максим. сближениях такой дублет вращается, как жесткая гантель с $r_e = 2$. При этом жидкость, заключенная в «полостях» дублетов (как переходных, так и сплавленных), полностью иммобилизована. Толщина слоя жидкости, разделяющей сферы переходного дублета, стремится по мере их сближения к нулю, а затем симметрично вновь возрастает. Выведено интегральное распределение времен жизни дублетов τ и рассчитаны величины среднего и максим. τ; эти параметры оказываются функциями только r_e и градиента скорости. Показано, что для ряда расчетов, связанных с определением τ и частот столкновений, предпочтительно пользоваться ур-ниями дублетов, основанными на прямолинейном сближении, и $r_e = 1$. Рассчитано также распределение орбитальных констант переходных дублетов. Часть IV см. РЖХим, 1957, 40831. С. Френкель

7354. Исследование механических свойств тонких слоев жидкости в концентрированных эмульсиях методом фильтрации. Нерпин С. В., Бондаренко Н. Ф., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 4, 833—836

Механич. свойства водн. р-ров NaCl изучались путем фильтрования через предельно конц. эмульсии, содержащие 97,3—97,6% бензола в водн. 10%-ном р-ре сапонина. В тонких слоях, разделяющих как жидкие, так и затвердевшие капли бензола, жидкость обладает нормальной вязкостью, свойственной жидкости в объеме, но вместе с тем также предельным напряжением сдвига порядка $5 \cdot 10^{-3}$ $дн\,см^{-2}$. При повышении конц-ии электролита дисперсность системы повышается, чему соответствует уменьшение средней толщины водн. слоев, и фильтрационный поток уменьшается. При повышении конц-ии сверх 10^{-2} н. фильтрационный поток вновь увеличивается, что объясняется ухудшением условий дробления капель в результате уменьшения подвижности жидкости в слоях по мере их утончения и снижения предельной величины развиваемого ими расклинивающего давления. Сохранение устойчивости эмульсии при наличии фильтрации по слоям, а также изменение фильтрации и дисперсности при различном содержании электролита рассматриваются как доказательства термодинамич. характера равновесия слоев, обусловленного в основном ионно-электростатич. слагающим расклинивающего давления. И. Влодавец

7355. Влияние атмосферной турбулентности на кинетику коагуляции аэрозолей. Тодес О. М., Чекунов А. А., Коллоидн. ж., 1957, 19, № 4, 490—495 (рез. англ.)

При движении аэрозольного облака, состоящего из мелких частиц с размерами порядка 10^{-6}—10^{-5} *см*, мелкомасштабные турбулентные пульсации существенно не увеличивают константы скорости коагуляции. Крупномасштабные пульсации рассеивают и расширяют облако и тем самым снижают абс. скорость коагуляции. Поэтому размеры частиц в аэрозольном облаке в атмосфере возрастают со временем значительно медленнее, чем в замкнутом объеме. Резюме авторов

7356 П. Способ получения очень тонкоизмельченных твердых тел с малой кажущейся плотностью (Procédé de production de substances solides très finement divisées, à faible densité apparente) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik Akt. Ges.]. Франц. пат. 1109779, 1.02.56

Предлагается непрерывный процесс для получения тонкоизмельченных твердых тел: кремнекислоты, окислов металлов и др., на основе колл. р-ров в воде или в органич. р-рителе. Золь, полученный пептизацией геля или другими способами, пропускают через трубу, нагретую до т-ры, превышающей крит. т-ру дисперсионной среды, давление в которой выше крит. Труба с помощью клапана соединена с циклоном, в котором твердая фаза отделяется от паров дисперсионной среды. Приведена схема установки и примеры получения тонкоизмельченных тел. Из золей в метиловом спирте получены препараты SiO_2 с частицами 13—20 *мμ* и кажущейся плотностью 25 *г/л*, TiO_2 с плотностью 112 *г/л*, AlO(OH) с частицами в виде игл длиной 1—2 μ, диам. 0,025—0,1 μ и плотностью 23 *г/л*. И. Слоним

См. также: раздел *Химия высокомолекулярных соединений* **и рефераты** Реологическое поведение коллоидных систем 7778. Эмульсии 8241. Пены 8242. Аэрозоли 7434

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

7357. **Получение нового элемента 102. Филдс, Фридман, Милстед, Аттерлинг, Фошлинг, Хольм, Острём** (Production of the new element 102. Fields P. R., Friedman A. M., Milsted J., Atterling H., Forsling W., Holm L. W., Aström B.), Phys. Rev., 1957, **107**, № 5, 1460—1462 (англ.)

В результате проведенных в Нобелевском физ. ин-те в Стокгольме опытов по облучению образца Cm, содержавшего 95% Cm^{244}, 1% Cm^{245} и 4% Cm^{246}, ионами C^{13} с энергией >70 *Мэв* в 225-*см* циклотроне обнаружена активность, которая приписана изотопам элемента 102 с массовыми числами 253 или 251, образующимся соответственно по р-циям $Cm^{244}(C^{13}, 4n)\,102^{253}$ или $Cm^{244}(C^{13}, 6n)\,102^{251}$. Продукты р-ции попадали на собирающую фольгу (толщиной 1 *мг/см²*) после прохождения слоя алюминия (50—100 *μг/см²*), предохраняющего фольгу от загрязнения Cm. Нанесенная на Pt-пластину эта фольга служила препаратом при дальнейших измерениях α-активности. После ряда облучений наблюдалась α-активность с энергией 8,5 ± 0,1 *Мэв* и периодом полураспада ~10 мин. Методом ионообменной хроматографии было установлено, что эта активность принадлежит элементу 102. Для нового элемента предложено название «нобелий», символ No. П. Ш.

7358. **Получение чистого кремния методом восстановления хлористого кремния цинком. Петров Д. А., Жукова Л. К.,** В сб.: Вопр. металлургии и физ. полупроводников. М., АН СССР, 1957, 18—23

Описана лабор. установка для получения чистого Si р-цией $SiCl_4$ с Zn. Исходные продукты и к-ты должны быть хорошо очищены, $SiCl_4$ перед восстановлением подвергают фракционированной разгонке. Р-цию ведут в кварцевой трубе длиной 1 *м*, диам. 65—70 *мм* при 1000°; пары $SiCl_4$ и Zn подаются в реактор после удаления воздуха азотом из отдельных кварцевых испарителей. Полученный Si обрабатывают смесью H_2SO_4 и HF, а затем — царской водкой. При расходе Zn 1 *кг* и $SiCl_4$ 1—1,2 *кг* в течение 9—10 час. получают 80—110 *г* кристаллич. Si в виде игл. Содержание Al и Zn порядка 10^{-4}%; Mg 10^{-5}%; Fe, Ca и Cu спектрографически не обнаруживаются. Электрич. сопротивление монокристаллич. игл Si до 140 *ом см*. И. Слоним

7359. **Получение амальгамы бериллия. Келс, Холден, Уитман** (The preparation of beryllium amalgam. Kells M. C., Holden R. B., Whitman C. I.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 14, 3925 (англ.)

При электролизе расплава эквимолярной смеси NaCl и $BeCl_2$ при 300—350° с угольным анодом и Hg-катодом образуется амальгама Be (I) в виде слоя жидкости или пасты на поверхности ртути. Из-за чувствительности I к следам O_2 электролиз ведут в атмосфере очищ. Ar; выход по току 65%. I может быть получена также при взаимодействии амальгамы Na с расплавом смеси NaCl + $BeCl_2$. На воздухе I разлагается. Разб. I можно концентрировать до содержания Be ~2%, при котором она делается пастообразной. Рентгенограмма I идентична рентгенограмме твердой ртути (при —78°). По-видимому, в I содержится $BeHg_2$. И. Слоним

7360. **О получении гидроокиси магния. Уэхара, Сугияма** (水酸化マグネシウムの製造について. 上[illegible]實, 杉山幹雄), 日本鹽學會誌, Нихон сио-гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1956, **10**, № 6, 287—294 (японск.; рез. англ.)

Гидроокись Mg, как и другие гидроокиси металлов, получается при обработке десульфатированной рапы известковым молоком, едким натром и т. п. в колл. состоянии. При непрерывном процессе размер частиц гидроокиси сильно изменяется из-за изменения pH р-ра. В установившемся состоянии, если поддерживается оптимальное значение pH, средний размер частиц достигает >30 μ. И. Слоним

7361. **О γ-модификации гидроокиси кадмия. Фейткнехт** (Über die γ-Modifikation des Cadmiumhydroxyds. Feitknecht W.), Chimia, 1957, **11**, № 6, 166—167. (нем.)

Дебаеграммы «гидроксохлорида Cd VI» состава $Cd(OH)_{1,93}Cl_{0,07}$ (Feitknecht W., Ammann R., Helv. chim. acta, 1951, 34, 2266) и основного фторида Cd (Feitknecht W., Bucher H., Helv. chim. acta, 1943, **26**, 2177) идентичны наблюденной для γ-$Cd(OH)_2$ (I) (РЖХим, 1957, 60303). Замещение части OH^- в I на F^- или Cl^- стабилизирует I. И. Рысс

7362. **Методы получения чистого препарата сульфида двухвалентной ртути. Буцко М. И.** (Методи одержання чистого препарату сірчистої ртуті. Буцко М. І.), Доповіді та повідомлення. Львівськ. держ. пед. ін-т, 1957, вип. 2, 54—55 (укр.)

Красную HgS получали взаимодействием очищ. S и Hg; образовавшуюся черную HgS нагревали до 580° либо заливали р-ром KOH или NaOH. В. Штерн

7363. **К химии наиболее редких элементов. II. О пирофосфате скандия. Петру, Гаек, Заворка** (Příspěvky k chemii vzácnějších prvků. II. O pyrofosforečnanu skanditém. Petrů František, Hájek Bohumil, Závorka Jiří), Chem. listy, 1957, **51**, № 1, 21—26 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 5, 1541—1546 (нем.; рез. русск.)

Изучалось осаждение пирофосфата скандия в результате взаимодействия р-ров $ScCl_3$ и $Na_4P_2O_7$ или $Na_2H_2P_2O_7$ при pH 3,6 и 0,5. На основании потенциометрич. и кондуктометрич. изучения хода осаждения, а также результатов анализа полученных в-в авторы заключают, что во всех случаях имеет место образование $Sc_4(P_2O_7)_3$. Часть I см. РЖХим, 1957, 50969. Vlastimil Růžička

7364. **Оксихлорид трехвалентного титана. Шефер, Вейзе, Вартенпфуль** (Titan (III)-oxychlorid. Schäfer Harald, Weise L., Wartenpfuhl Friedel), Angew. Chem., 1957, **69**, № 13—14, 479 (нем.)

Чистый оксихлорид Ti(3+) получен при т-ре ~600° по р-циям: $TiO_2 + 2TiCl_3 \rightleftharpoons 2TiOCl$ (I) + $TiCl_4$; $Fe_2O_3 + 5TiCl_3 = 3I + 2FeCl_2 + 2TiCl_4$; $H_2O + TiCl_3 = I + 2HCl$. При нагревании в вакууме I разлагается на хлорид и окись. В запаянной трубке в присутствии $TiCl_3$, подавляющего разложение при градиенте т-р 700/550°, I возгоняется и образует кристаллы коричнево-золотого цвета. Оценив энтропию I 17,5 энтр. ед., авторы рассчитали энтальпию образования I (—182 *ккал* при 298° K). I структурно изотипен FeOCl. При получении I в кварцевом приборе при т-ре >600° наблюдается взаимодействие хлорида с SiO_2 стенок сосуда по ур-нию $SiO_2 + 2TiCl_3 = 2I + SiCl_4$. И. Слоним

7365. **Химические свойства перхлората нитрозила. Эквивалент нейтрализации. Марковиц, Риччи, Голдман, Винтерниц** (The chemical properties of nitrosyl perchlorate: the neutralization

equivalent. Markowitz Meyer M., Ricci John E., Goldman Richard J., Winternitz Paul F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 14, 3659—3661 (англ.)

При получении $NOClO_4$ (I) пропусканием N_2O_3 в водн. 70%-ный р-р $HClO_4$ при 0° выход составляет лишь 30%, так как он лимитируется гидролизом **I**. При р-ции $N_2O_3 + 3HClO_4 \rightarrow 2NO^+ + 3ClO_4^- + H_3O^+$ образуется вода, разбавляющая к-ту, а при конц-ии к-ты $< 55\%$ идет гидролиз по ур-ниям $I + H_2O \rightarrow HNO_2 + HClO_4$; $3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$. При титровании I р-ром NaOH при 0°—30° эквивалент его равен I/2, соответственно р-ции $I + 2OH^- \rightarrow NO_2^- + ClO_4^- + H_2O$. При нагревании в вакууме (3—5 *мм* рт. ст.) I полностью разлагается за 12 час. при 92° и на 99% —за 9 час. при 100°. И. С.

7366. Получение чистой фосфорноватистой кислоты. Халмош (Preparation of pure hypophosphorous acid. Halmos M.), Acta phys. et chem. Szeged, 1956, 2, № 1—4, 85—86 (англ.)

Для получения чистой H_3PO_2, не содержащей примесей H_3PO_4 и H_3PO_3, используют р-цию $Ca(H_2PO_2)_2 + H_2C_2O_4 = CaC_2O_4 + 2H_3PO_2$. Н. Полянский

7367. Органические соединения в броме и очистка от них. Коделл, Норуиц (Carbon compounds in bromine and their elimination. Codell Maurice, Norwitz George), Chemistry and Industry, 1957, № 19, 580—583 (англ.)

В продажных препаратах брома, даже х. ч., обычно содержатся органич. примеси, главным образом $CHCl_3$, $CHBrCl_2$, $CHBr_2Cl$, CBr_4 и др. Для определения С в броме разработан метод, основанный на окислении органич. соединений в токе O_2 при 1000° и выделении образующегося CO_2 вымораживанием брома. Предлагается лабор. метод очистки брома. Смешивают бром с H_2SO_4, нагревают смесь до 30° и пропускают через нее ток O_2. Смесь паров и O_2 пропускают через нагретую до 1000° кварцевую трубку с насадкой из кварцевого стекла, а затем через три ловушки, охлаждаемые сухим льдом, для отделения брома от CO_2. Полученный бром освобождают от влаги встряхиванием с H_2SO_4 и перегоняют. Вместе с органич. соединениями при такой очистке удаляются также серусодержащие соединения и HBr. И. Слоним

7368. Получение магемита путем электролиза. Дейви, Скотт (Preparation of maghaemite by electrolysis. Davey P. T., Scott T. R.), Nature, 1957, **179**, № 4574, 1363 (англ.)

При электролизе с Pt- или графитовым катодом с $Fe(NO_3)_3$ pH 1,0—2,5 в качестве католита и проницаемой для анионов ионообменной мембраной, отделяющей катодное пространство, выпадает темно-коричневый осадок. После высушивания при комнатной т-ре осадок содержит лишь 3—4% воды и по свойствам весьма близок к минералу магемиту или синтетич. γ-Fe_2O_3. Несколько размытой рентгенограмме соответствует куб. решетка с a 8,35 ± 0,02 A. При более высоком pH католита образуется гидроокись Fe с 25,2% H_2O. И. Слоним

7369. Галогенокислоты элементов побочной подгруппы II группы. Галинос (Über Halogensäuren von Elementen der zweiten Nebengruppe. Galinos A. G.), Angew. Chem., 1957, **69**, № 15, 507 (нем.)

При растворении Zn в р-ре HCl в эфире (I) или пропускании HCl в р-ре $ZnCl_2$ в I получена бесцветная маслянистая жидкость (II), застывающая в стекло при —65°, нерастворимая в I, C_6H_6 и $CHCl_3$, растворимая в $C_6H_5NO_2$ (III), катализирующая полимеризацию стирола и пинена и р-ции этерификации. Охлаждением II при перемешивании под слоем р-ра HCl в I до —78° и промыванием I получен чистый кристаллич. $HZnCl_3 \cdot 2R_2O$, т. пл. 25°; избыток I приводит к застыванию в стекло при резко пониженных т-рах. Аналогичными методами получены в виде маслянистых жидкостей $H_2ZnBr_3 \cdot 2R_2O$ и $H_2CdX_4 \cdot 3R_2O$, где X — Cl или Br (IV). Соединение IV трудно растворимо в III, бурно разлагается водой. Р-ры соединений в III хорошо проводят электрич. ток; криоскопически определенные мол. веса равны половине теоретических. Hg медленно растворяется в р-ре HBr в I, выделяя H_2; образуется желтоватое масло переменного состава, разлагающееся в вакууме до $HgBr_2$. И. Рысс

7370. О водородных соединениях таллия. III. О растворимом в эфире таллапате лития $LiTlH_4$. Виберг, Дитман, Шмидт. IV. О двух гидридах таллия состава TlH_3 и TlH. V. Боранат одновалентного таллия ($TlBH_4$) и аланат одновалентного таллия ($TlAlH_4$). Виберг, Дитман, Нёт, Шмидт. VI. Боранат трехвалентного таллия $[TlCl(BH_4)_2]$. Виберг, Нёт (Über Wasserstoff-Verbindungen des Thalliums. III. Zur Kenntnis eines ätherlöslichen Lithiumthallanats $LiTlH_4$. Wiberg Egon, Dittmann Otmar, Schmidt Max. IV. Zur Kenntnis zweier Thalliumhydride der Formel TlH_3 und TlH. V. Zur Kenntnis eines Thallium(I)-boranats $TlBH_4$ und Thallium(I)-alanats $TlAlH_4$. Wiberg Egon, Dittmann Otmar, Nöth Heinrich, Schmidt Max. VI. Zur Kenntnis eines Thallium(III)-boranats $TlCl(BH_4)_2$. Wiberg Egon, Nöth Heinrich), Z. Naturforsch., 1957, 12b, № 1, 60—61, 61—62, 62—63, 63—65 (нем.)

III. При смешении охлажденной до —15° эфирной суспензии избытка LiH с эфирным р-ром $TlCl_3$ образуется белое чрезвычайно гигроскопичное в-во состава $LiH \cdot TlH_3$ или $LiTH_4$ (I), выход 27%, которое при т-ре >30° разлагается на LiH, Tl и H_2. Твердый или в р-рах в эфире I реагирует с к-тами с выделением H_2 и восстановлением Tl(3+) до Tl(1+). Низкий выход I объясняется разложением I в эфирном р-ре на LiH и TlH_3, причем последний выделяется в виде полимерного соединения состава $(TlH_3)_x$, в свою очередь разлагающегося на $(TlH)_x$ и xH_2.

IV. При смешении охлажденных до —20° эфирных р-ров $LiTlH_4$ и $TlCl_3$ (мол. отношение 3 : 1) образуется $(TlH_3)x$ в виде твердого белого объемного осадка, легко разлагающегося на $(TlH)_x$ и xH_2. $(TlH)_x$ представляет собой коричневый порошок, устойчивый при комнатной т-ре в отсутствие влаги, нерастворимый в $(C_2H_5)_2O$, C_6H_6, толуоле, диоксане, тетрагидрофуране и разлагающийся в вакууме при т-ре >270° на Tl и H_2. TlH может быть получен также при р-ции между $TlO(C_2H_5)$ и BH_3 в эфире при —20° в виде темно-коричневого осадка, разлагающегося на Tl и H_2 при нагревании до т-ры >150°. TlH медленно реагирует с H_2O; при подкислении разб. к-тами наблюдается сильное выделение H_2. При добавлении к кипящему р-ру ацетонитрила и TlH конц. NaOH выделяется этиламин.

V. При смешении при комнатной т-ре эфирных р-ров $TlOC_2H_5$ и $LiBH_4$ (мол. отношение 1 : 1) количественно протекает р-ция $TlOC_2H_5 + LiBH_4 \rightarrow TlBH_4 + LiOC_2H_5$; образующийся при этом $TlBH_4$ разлагается при нагревании до 40° до TlH. При дальнейшем нагревании до 150° наблюдается выделение H_2, являющееся результатом дальнейшего разложения TlH на Tl и H_2. Аналогично при т-ре жидкого азота протекает р-ция между $TlClO_4$ и $LiAlH_4$. Однако в этом случае разложение образовавшегося $TlH \cdot AlH_3$ на Tl, H_2 и AlH_3 наблюдается при —80°.

VI. При смешении (при комнатной т-ре) эфирных р-ров $TlCl_3$ и $LiBH_4$ (мол. отношение 1 : 3) наблюдается сильное выделение H_2 и выпадение бесцветного осадка. На основании анализа продуктов р-ции, а также данных аналогично проведенной р-ции при —110°

сделан вывод, что процесс протекает в 2 стадии: $TlCl_3 + 2LiBH_4 \rightarrow 2LiCl + TlCl(BH_4)_2$ и $TlCl(BH_4)_2 \rightarrow TlCl + H_2 + 2BH_3$. Процесс разложения $TlCl(BH_4)_2$ наблюдается уже при —95°. Сообщение II, см. Z. Naturforsch., 1951, 6b, 335. М. Полтева

7371. **Соли гидразинтетрасульфоновой кислоты. Гринстед** (Salts of hydrazinetetrasulphonic acid. Grinstead Robert R.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, 4, № 5-6, 287—290 (англ.)

Электролитическим окислением K- и Na-солей аминодисульфоновой к-ты в водн. р-рах получены соли гидразинтетрасульфоновой к-ты (I), согласно анодной р-ции $2[N(SO_3)_2]^{3-} \rightarrow 2e^- + [(SO_3)_2N - N(SO_3)_2]^{4-}$. Электролиз вели в открытом сосуде с Pt-катодом, отделенным диафрагмой. При применении анодов из Pt, графита и окиси свинца и плотности тока 15 *ма/см²* в I превращается соответственно 4, 15 и 30% аминодисульфоната. С ростом плотности тока выход по току уменьшается. При электролизе с Pt-анодом превращение достигает 38—39% при прибавлении к электролиту фторидов до насыщения. Оптимальная т-ра при электролизе 30—40°, pH ~10 для 0,2*M* р-ров. Часть азота окисляется до N_2 и NO_2^-. Тетранатриевая соль I умеренно растворима и кристаллизуется в ванне при больших выходах. Растворимость тетракалиевой соли I в воде при 27° равна 2,7 *г/л*. Р-р нейтрален и не дает осадка с $BaCl_2$. Р-ры солей I обесцвечивают щел. р-р $KMnO_4$, восстанавливают аммиачный р-р серебра, медленно обесцвечивают р-р йода; при кипячении в 1 н. к-те гидролизуются до N_2H_4 за 15 мин. И. Слоним

7372. **Получение йодидов действием расплавленного йодида алюминия на окислы. Шеньо** (Préparation des iodures par action de l'iodure d'aluminium fondu sur les oxydes. Chaigneau Marcel), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 7, 886—888 (франц.)

Исследованы р-ции, протекающие при нагревании окислов ряда элементов с AlJ_3 (I). Этим методом получены SbJ_3, SbJ_5 (?), AgJ, AsJ_3, BiJ_3, CdJ_2, CaJ_2, CoJ_2, CuJ, SnJ_4, FeJ_2, BeJ_2, MnJ_2, HgJ_2, MoJ_2, NiJ_2, NbJ_5, PbJ_2, TaJ_5, TeJ_4, ThJ_4, ThJ_2, TiJ_4, WJ_4, UJ_4, VJ_3, VJ_2, ZnJ_2, ZrJ_4 и MJ_3 (M — редкоземельный металл). B_2O_3 и Cr_2O_3 не реагируют с I. И. Рысс

7373. **По поводу статьи В. Ф. Бойко «Исследование в области основных хлоридов железа». Фридман** Г. Б., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 2019

Дискуссионная статья. К РЖХим, 1956, 6602.

7374. **Комплексы трифосфат-иона с ионами щелочных металлов. Уоттерс, Ламберт, Лохран** (The complexes of triphosphate ion with alkali metal ions. Watters James I., Lambert Sheldon M., Loughran E. Dan), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3651—3654 (англ.)

Потенциометрическим методом изучено образование комплексов иона $P_3O_{10}^{5-}$ с K^+, Na^+ и Li^+. Измерения проведены при 25° в присутствии тетраметиламмонийхлорида при ионной силе 1,0. K^+ образует 1 комплекс состава $KP_3O_{10}^{4-}$ с константой образования $K = 10^{1,39 \pm 0,06}$; Na^+ и Li^+ образуют по 2 комплекса: $NaP_3O_{10}^{4-}$ с $K = 10^{1,64 \pm 0,06}$ и $NaHP_3O_{10}^{3-}$ с $K = 10^{0,77 \pm 0,06}$, $LiP_3O_{10}^{4-}$ с $K = 10^{2,87 \pm 0,06}$ и $LiHP_3O_{10}^{3-}$ с $K = 10^{1,88 \pm 0,06}$. Приведены вероятные структуры комплексов. И. Слоним

7375. **Комплексы иона Cu^{2+} с N,N,N′,N′-тетракис-(2-оксипропил)-этилендиамином. Холл, Джонс, Дельшан, Мак-Вильямс** (Complexes formed between copper (II) ion and N,N,N′,N′-tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylenediamine. Hall James L., Jones F. Robert Delchamps C. Eugene, McWilliams Charles W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3361—3364 (англ.)

N, N, N′, N′-тетракис-(2-оксипропил)-этилендиамин («квадрол» или Q) образует в водн. р-рах комплекс CuQ^{2} (I), константа образования которого равна ~$2{,}9 \cdot 10^9$. Ион I является двухосновной к-той, последовательные константы диссоциации K_1 и K_2 которой равны $1{,}41 \cdot 10^{-7}$ и $8{,}92 \cdot 10^{-9}$. Для QH_2^{2+} K_1 и K_2 равны $4{,}67 \cdot 10^{-5}$ и $1{,}45 \cdot 10^{-9}$. Ион I реагирует с избытком Q, образуя $Cu(Q - H)^+$, и с сильными основаниями, образуя II и $Cu(Q - 2H)^\circ$ (III). Ионы I и II имеют почти идентичные максимумы поглощения в УФ-области (280 *мμ*) и различные в видимой области, вблизи 700 *мμ*. Принято, что в I медь координирована с двумя атомами N и двумя атомами O; при этом образуются 3 пятичленных цикла. При образовании II и III отщепляются протоны, связанные в I с координированными атомами O. И. Рысс

7376. **Тенденция внутрикомплексных соединений металлов к гидролизу. I. Внутрикомплексные соединения двухвалентной меди. Мартелл, Чаберек, Кортни, Уэстербак, Хюютияйнен** (Hydrolytic tendencies of metal chelate compounds. I. Cu (II) chelates. Martell A. E., Chaberek S., Jr, Courtney R. C., Westerback S., Hyytiainen H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3036—3041 (англ.)

С применением потенциометрич. титрования щелочью исследован гидролиз внутрикомплексных соединений Cu(2+) с 30 различными аддендами (A); исследовались комплексы с отношением Cu : A = 1 : 1. Кривые титрования комплексов с A, содержащими 4 или более прочно координирующиеся группы (напр., с этилендиаминтетрауксусной к-той, N-оксиэтил-N,N′-этилендиаминтриуксусной к-той, N,N′-диоксиэтил-N,N′-этилендиаминуксусной к-той, триэтилентетрамином и др.), соответствуют нейтр-ции всех замещаемых протонов A; нет признаков координации металлом OH-группы, поставляемой р-рителем. Оксиэтильные группы, находящиеся в A в благоприятствующих координации положениях, способны координироваться металлом при условии наличия менее 4 прочно координирующихся групп (напр., N-оксиэтиласпарагиновая к-та, N-оксиэтил- и N,N′-диоксиэтилэтилендиамин и т. д.); при титровании комплексов наблюдается скачок за счет отщепления протона от OH-группы. Комплексы A, содержащих менее 4 прочно координирующихся групп, могут присоединять OH. Комплексы ряда A (En, *цис-* и *транс*-1,2-диаминоциклогексаны и др.) при pH>7 диспропорционируются на $Cu(OH)_2$ и комплекс с Cu : A = 1 : 2. Определены константы устойчивости и показатели кислотной диссоциации (p*K*) большей части комплексов. Для большинства комплексов бидентатных A значения p*K* близки к 7,5 ± 0,3. В общем тенденция комплексов к гидролизу зависит от числа координируемых групп A в большей степени, чем от устойчивости комплекса. И. Рысс

7377. **Константа нестойкости пирофосфатного комплекса магния и тепловой эффект при его образовании в водном растворе. Васильев В. П.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 3, 692—698 (рез. англ.)

Путем колориметрич. измерения pH р-ров (РЖХим, 1957, 29880), содержавших $Na_4P_2O_7$ (I) и $Mg(NO_3)_2$ (II), определена константа нестойкости $MgP_2O_7^{2-}$, равная $(2{,}0 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-6}$ (т-ра 19°). Определены теплоты смешения р-ров I и II с различным соотношением реагирующих в-в и теплота разбавления II. Для р-ции $Mg^{2+} + P_2O_7^{4-} = MgP_2O_7^{2-}$ $\Delta H = 2{,}90 \pm 0{,}05$ *ккал/моль*, $\Delta S = 35{,}8 \pm 0{,}6$ энтр. ед. Показано, что ΔS для р-ций типа $M^{2+} + P_2O_7^{4-} = MP_2O_7^{2-}$ подчиняется ур-нию $\Delta S = 0{,}1L - 9{,}7$, где L — теплота гидратации иона M^{2+} (РЖХим, 1957, 37102). Оценены константы нестойкости пирофосфатных комплексов, образованных элементами середины IV периода системы Д. И. Менделеева. К. Яцимирский

7378. Глюконатные комплексы. IV. Система кадмий — глюконат. Пексок, Сандера (The gluconate complexes. IV. The cadmium-gluconate system. Pecsok Robert L., Sandera Jiri), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4069—4072 (англ.)

Полярографическим методом изучено образование комплексов в системе Cd — глюконат-ион (I) в присутствии $NaClO_4$ при 25° и ионной силе 1,0. При pH<2 комплексообразования не наблюдается. При pH 2—5, по-видимому, образуется смесь комплексов с отношением Cd : I, равным 1 : 1 и 1 : 2, но изменение потенциала полуволны незначительно и колич. интерпретация затруднительна. В области pH 5—8 образуется комплекс с Cd : I = 1 : 2, среднее значение константы диссоциации pK = 2,10 ± 0,05. Этот комплекс медленно превращается в гидроксо-комплекс при pH 8—12, плохая воспроизводимость полярографич. измерений в этой области не позволяет определить состав и константы комплексов. При pH 13—14, если конц-ия I>0,05 M, образуется комплекс с Cd : I = 2 : 3 и Cd : OH = 2,5; pK = 10,25 ± 0,65. При конц-иях I<0,05 M в р-ре присутствует комплекс с Cd : I = = 2 : 1; pK = 8,70 ± 0,05. В присутствии 3M NaOH в равновесии с осадком находится, по-видимому, слаборастворимый гидроксо-комплекс. Часть III см. РЖХим, 1957, 18839. И. Слоним

7379. Тетрахлоро- и тетрабромобораты пиридиния. Лапперт (Pyridinium tetrachloro- and tetrabromo-borates. Lappert M. F.), Proc. Chem., Soc., 1957, Apr., 121 (англ.)

$[PyH]^+[BX_4]^-$, где X — Cl (I) или Br (II), а Py — пиридин, получены введением BX_3 в р-р PyHX в CH_2Cl_2 (III). Оба соединения являются белыми кристаллич. весьма гигроскопичными в-вами, бурно разлагаемыми водой, нерастворимыми в C_6H_6, CS_2, CCl_4, $CHCl_3$, эфире, III, $C_6H_5NO_2$ и *н*-пентане. Т-ры плавления (с разл.) I и II в запаянных трубках равны соответственно 118—121 и 140—142°. При нагревании I и II необратимо разлагаются на Py · BX_3 и HX; I и II не образуются при введении HX в р-ры Py·BX_3 в III. И. Рысс

7380. Комплексы лантанидов с β-дикетонами. I. Датт, Бандьопадхьяй (β-Diketone complexes of lanthanons-I. Dutt N. K., Bandyopadhyay P.), Sci. and Culture, 1957, 22, № 12, 690—691 (англ.)

Потенциометрическим титрованием в смеси ацетон-вода (75 : 25) определена устойчивость комплексов лантанидов (M) с ацетилацетоном (AcH). Комплексы состава MAc_3 под действием к-т последовательно отщепляют адденды, образуя ионы MAc_2^+, MAc^{2+} и M^{3+}. Для последовательных констант диссоциации MAc_3, MAc_2^+ и MAc^{2+} найдены значения pk_3, pk_2 и pk_1: для комплексов с La соответственно 3,68; 4,67; 6,15, для комплексов с V 4,77; 6,00; 7,73. Для общей константы нестойкости комплекса с La pK = 14,50, для комплекса с V pK = 18,50. И. Слоним

7381. Гексабисульфатосвинцовая кислота: комплексная кислота в сернокислом растворе. Гиллеспи, Робинсон (Hexa (hydrogen sulphato) plumbic acid: a complex acid in the sulphuric acid solvent system. Gillespie R. J., Robinson E. A.), Proc. Chem. Soc., 1957, May, 145—146 (англ.)

Криоскопическим методом показано, что в сернокислом р-ре $Pb(CH_3COO)_4$ общее число частиц, получающееся из одной молекулы $Pb(CH_3COO)_4$, уменьшается от 8,20 до 7,48 с ростом конц-ии от $0,5 \cdot 10^{-2}$ до $5,5 \cdot 10^{-2}$*Мл*. Определенное по измерениям электропроводности число ионов HSO_4^-, образуемых при ионизации одной молекулы ацетата, уменьшается в этом же интервале конц-ий от 3,41 до 2,48. Авторы считают, что в р-ре образуется комплексная к-та $H_2Pb(HSO_4)_6$ с константами диссоциации $K_1 = 1,1 \cdot 10^{-2}$ и $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-3}$. Мономерный комплексный ион $Pb(HSO_4)_6^{2-}$ присутствует лишь в разб. р-рах; при более высоких конц-иях он полимеризуется с образованием полимерных комплексных анионов с сульфатными мостиками между атомами Pb. И. Слоним

7382. Новый синтез гексакарбонила хрома. Натта, Эрколи, Кальдераццо, Рабиццони (A new synthesis of the chromium hexacarbonyl. Natta G., Ercoli R., Calderazzo F., Rabizzoni A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3611—3612 (англ.)

$Cr(CO)_6$ (I) образуется при нагревании ацетилацетоната Cr(3+) или солей Cr(2+) либо Cr(3+) с органич. к-тами в присутствии пиридина и каталитически действующего галогенсодержащего соединения, с избытком Mg или Zn при 80—170° и давл. CO 100—300 *атм*; выход I достигает 80—90%. И. Рысс

7383. π-Комплексы переходных металлов. I. Полиароматические соединения хрома по Хайну. Зейсс, Цуцуи (π-Complexes of the transition metals. I. Hein's polyaromatic chromium compounds. Zeiss Harold H., Tsutsui Minoru), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3062—3066 (англ.)

Воспроизведен синтез «бромида пентафенилхрома» (I), «гидроокиси пентафенилхрома» (II), «йодида тетрафенилхрома» (III) и «йодида трифенилхрома» (IV) по Хайну (Hein F., Ber. dtsch. chem. Ges., 1921, 54, 1905, 2708, 2727). Исследование продуктов восстановления I—IV при действии $LiAlH_4$ и $LiAlD_4$ и определение изотопного состава образующегося дифенила (при восстановлении $LiAlH_4$) опровергает структуры, предложенные Хайном и Клеммом и Нёйбером (Klemm W., Neuber A., Z. anorg und allgem. Chem., 1936, 227, 261). I—III содержат катион $[(C_6H_5C_6H_5)_2Cr]^+$, имеющий сандвичевую структуру. Строение II и III изображается ф-лами $[(C_6H_5C_6H_5)_2Cr]^+(OC_6H_5)^-$ и $[(C_6H_5C_6H_5)_2Cr]^+J^-$, строение IV — ф-лой $[(C_6H_6)Cr^+(C_6H_5C_6H_5)]J^-$. Продуктом восстановления I и II является $(C_6H_5C_6H_5)_2Cr^0$, продуктом восстановления IV — $(C_6H_6)Cr(C_6H_5C_6H_5)$. Предварительное сообщение см. РЖХим, 1957, 54151. И. Рысс

7384. К исследованию комплексных соединений тиомолибдатов и тиовольфраматов. Спаку, Спаку, Георгиу (Contribuţii la studiul tiocombinaţiilor. Tiomolibdaţi şi tiowolframaţi complecşi. Spacu G., Spacu Petre, Gheorghiu Constanţa), Studii si cercetări chim., 1957, 5, № 1, 169—188 (рум.; рез. русск., франц.)

Синтезированы комплексные соединения: $[MoS_4]X$ и $[WS_4]X$ (где X — $[Cr(NH_3)_6]NO_3 \cdot {}^1/_2H_2O$ и $[Cr(NH_3)_5Cl]$), $[MoS_4]_2[Cr_4(OH)_6En_6]SO_4$, $[MoS_4]_2[Cr_4(OH)_6En_6]Cl_2$, $[MoS_4][CuEn_2] \cdot {}^1/_2H_2O$; $[WS_4]_3[Cr(NH_3)_6]_2$, $[WS_4] \cdot [Cr(NH_3)_5Cl]$, $[WS_4][Cr(NH_3)_5Br]$, $[WS_4]_2[Cr_4(OH)_6En_6]SO_4$, $[MoS_4]X$ и $[WS_4]X$ (где X — $H_2 \cdot 2(C_{12}H_8N)$, $H_2(C_2H_8N_2)$, $H_2 \cdot 2(CH_2)_6N_4$, $H_2 \cdot 2(C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O)$, $H_2 \cdot 2(NH_2 \cdot C_5H_4N)$ и $H_2 \cdot (C_4H_{10}N_2)$), $[WS_4]H_2 \cdot 2(C_5H_5N)$ и $[WS_4]H_2 \cdot 2(NC_9H_6OH) \cdot H_2O$. В. Штерн

7385. Об образовании азотнокислого комплексного соединения уранила в ацетоне. Вдовенко В. М., Липовский А. А., Кузина М. Г., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 4, 970—974

С применением спектрофотометрич. метода показано, что при прибавлении к р-ру $UO_2(NO_3)_2$ в безводн. ацетоне нитратов пиридина (I) или анилина (II) (общая ф-ла RNO_3) образуются комплексные соединения, состав которых, по-видимому, отвечает ф-ле $RUO_2(NO_3)_3$ (III). Рассчитаны константы $K = [RUO_2(NO_3)_3]/[UO_2(NO_3)_2][RNO_3]$, характеризующие устойчивость этих комплексных соединений в безводн. ацетоне. Для соединения с нитратом I $K = (4,8 \pm 1,1) \cdot 10^3$, с нитратом II $K = (3,6 \pm 0,7) \cdot 10^3$. Показано, что устой-

чивость III зависит от вида р-рителя и от содержания в нем воды. Путем добавления бензола в ацетоновый р-р $UO_2(NO_3)_2$ и нитрата I выделены нерастворимые в диэтиловом и дибутиловом эфирах желто-зеленые кристаллы, состав которых отвечает эмпирич. ф-ле $(C_6H_5NH)_2UO_2(NO_3)_4 \cdot 2H_2O$. В УФ-части спектра поглощения III на фоне сплошного поглощения обнаружена регулярная структура. В. Шмидт

7386. **Исследования комплексов уранилнитрата с диэтиловым эфиром. Вдовенко В. М., Ковальская М. П., Ковалева Т. В.,** Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 7, 1677—1681

$UO_2(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (I), где $x = 0$, 2, 3, 6, растворяясь в эфире, образуют сольваты $UO_2(NO_3)_2 \cdot xH_2O \cdot y(C_2H_5)_2O$ (II). Ниже перечислены значения x, теплоты растворения исходных I соответственно в эфире и в воде в *ккал/моль*, значения y соответствующих II, интервалы устойчивости II, т. пл. II: 0, —18,36, —11,90, 2, —, —; 2, —10,85, —4,94, 4, от —60 до 0°, 2 ± 0,5° и 2, 0—20°, 47 ± 0,5°; 3, —7,07, —1,69, 2($x = 2$), —, —; 6, 1,25, 5,51, 1 ($x = 3$), 0—25°, 64°. С I ($x = 0$) прочно связываются только первые 2 молекулы H_2O, последующие, в особенности 5-я и 6-я, испаряются с эфиром. В II вода связана прочнее, чем эфир. Теплота образования II ($x = 2$, $y = 2$) из I ($x = 0$) и газообразного эфира равна 12,5 *ккал*, при дальнейшем присоединении двух молекул эфира выделяется еще 10,9 *ккал*. А. Москвин

7387. **Исследования комплексов шестивалентного урана с органическими аддендами. Спектрофотометрическое исследование состава комплекса шестивалентного урана с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Рао, Сомидевамма** (Studies in uranium (VI) complexes with organic ligands. Spectrophotometric study of the composition of uranium (VI)-EDTA complex. Rao Gopala G., Somidevamma G.), Z. analyt. Chem., 1957, **157**, № 1, 27—32 (англ.)

Исследованы спектры поглощения смесей перхлората и ацетата уранила с двунатриевой солью этилендиаминтетрауксусной к-ты (I). Методом непрерывных изменений показано, что в образующемся комплексе отношение UO_2^{2+} : I = 2 : 1. Комплекс устойчив в интервале pH 8,5—9,5. Поглощение подчиняется закону Бера в области конц-ий $5—25 \cdot 10^{-6}$ *M*. Отмечается возможность определения U(6+) с помощью I в данном интервале конц-ий фотометрич. методом. М. Дяткина

7388. **Ацильные соединения пентакарбонила марганца. Коффилд, Козиковский, Клоссон** (Acyl manganese pentacarbonyl compounds. Coffield T. H., Kozikowski John, Closson Rex D.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 5, 598 (англ.)

Соединения состава $RCOMn(CO)_5$, где $R — CH_3$ (I), C_6H_5 (II), C_2H_5 или *изо*-C_3H_7, получены действием хлорангидридов к-т на р-р $NaMn(CO)_5$ в тетрагидрофуране. I и II белые кристаллич. летучие в-ва, т. пл. 54—55 и 95—96°. В ИК-спектре I найдены полосы валентного колебания C — H (3,48 μ), области карбонилов металлов (4,75, 4,9 и 5,02 μ) и кетонного карбонила (6,08 μ); в ИК-спектре II соответствующие полосы лежат при 3,28; 4,7; 4,85; 4,9 и 6,2 μ. При нагревании I медленно и обратимо разлагается на CO и $CH_3Mn(CO)_5$ (III). Пиролизом II получен $C_6H_5Mn(CO)_5$, т. пл. 52°. При бромировании III или I образуются $BrMn(CO)_5$ и CH_3Br или соответственно CH_3COBr. И. Рысс

7389. **Алкильные производные карбонила марганца. Клоссон, Козиковский, Коффилд** (Alkyl derivatives of manganese carbonyl. Closson Rex D., Kozikowski John, Coffield T. H.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 5, 598 (англ.)

Р-р карбонила Mn в тетрагидрофуране превращается действием амальгамы Na или измельченного Na в р-р $NaMn(CO)_5$ (I). Действием CH_3J или $(CH_3)_2SO_4$ на отделенный от избытка Na р-р I, удалением р-рителя и перекристаллизацией из петр. эфира получены бесцветные кристаллы $CH_3Mn(CO)_5$ (II), т. пл. 94,5—95°. Действием $C_6H_5CH_2Cl$ на р-р I получены бледно-желтые кристаллы $C_6H_5CH_2Mn(CO)_5$ (III), т. пл. 37,5—38,5°. Все операции синтеза I — III проводились в инертной атмосфере. Кристаллы II и III устойчивы и легко испаряются в токе воздуха. В ИК-спектре р-ров II в CS_2 найдена соответствующая валентному колебанию C — H полоса 3,5 μ; в характерной для карбонилов металлов области найдены полосы 4,8, 5,0 и 5,1 μ; наблюдена также полоса 8,5 μ. И. Рысс

7390. **Алкинильные соединения переходных металлов. IX. Алкинильные комплексы двухвалентного марганца. Наст, Грисхаммер** (Alkinyloverbindungen von Übergangsmetallen. IX. Alkinylokomplexe von Mangan (II). Nast Reinhard, Griesshammer Hermann), Chem. Ber., 1957, **90**, № 7, 1315—1320 (нем.)

Тетраалкинилокомплексы Mn(2+) образуются по р-ции $Mn(SCN)_2 + 4MC_2R = M_2[Mn(C_2R)_4] + 2MSCN$, где M — щел. металл, протекающей в р-рах в жидком NH_3 при —78° и тщательном исключении воздуха и влаги. При р-ции непосредственно осаждаются $Na_2[Mn(C_2H)_4]$ (I) и $K_2[Mn(C_2CH_3)_4]$ (II); введением $Ba(SCN)_2$ в р-ры растворимых в NH_3 комплексов $K_2[Mn(C_2H)_4]$ (III) и $K_2[(Mn(C_2CH_3)_4]$ (IV) осаждены $Ba[Mn(C_2H)_4)]$ и $Ba[Mn(C_2C_6H_5)_4]$ (V). Комплексы окрашены в светло-розовый цвет; они не детонируют при ударе, самовозгораются на воздухе и быстро разлагаются при действии воды, CH_3OH, C_2H_5OH и ацетона. Магнитные восприимчивости I, II и V подчиняются закону Кюри — Вейсса с Θ соответственно равными —40, —75 и —33°; значения μ равны 5,88—5,89 μ_B, т. е. соответствуют наличию 5 неспаренных электронов. При действии O_2 на содержащий избыток KC_2H р-р III в NH_3 мгновенно выпадает осадок чрезвычайно взрывчатого комплекса Mn(3+) состава $K_3[Mn(C_2H)_6]$; аналогично ведет себя и р-р IV. Часть VIII см. РЖХим, 1957, 60330. И. Рысс

7391. **Комплексы гидроксамовых кислот с ионами Fe^{3+} и их применение для количественного определения гидроксамовых кислот, ацильных производных и солей железа. Акснес** (The complex between hydroxamic acids and ferric ions, and the use of the complex for quantitative determination of hydroxamic acids, acylderivatives and ferric salts. Aksnes Gunnar), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 4, 710—716 (англ.)

Спектрофотометрическим методом изучено образование комплексов ацетгидроксамовой (I) и бензгидроксамовой (II) к-т с ионами Fe^3. В кислой среде образуются комплексы с отношением гидроксамовых к-т (ГК): Fe^{3+}, равным 1 : 1. Комплексы наиболее устойчивы при pH 1,4, константы диссоциации при этом pH для I равны $2,6—2,7 \cdot 10^{-4}$, для комплексов II $4,0—4,5 \cdot 10^{-4}$. С понижением pH константа диссоциации растет. В области pH > 1,4 комплексообразованию препятствует восстановление Fe^{3+} гидроксиламином: $2NH_2OH + 2Fe^{3+} \rightarrow 2Fe^{2+} + N_2O + 2H^+ + 2H_2O$. При колич. определении ацильных производных переводом их в соответствующие ГК и последующим колориметрированием комплекса ГК с Fe^{3+} следует учитывать влияние избытка гидроксиламина. При повышении pH максимум поглощения комплекса сдвигается в сторону коротких волн

до 440 $m\mu$. Автор считает, что в кислой среде преобладает комплекс $Fe(RCONHO)^{2+}$, в слабокислой $Fe(RCONHO)_2^+$, в нейтр. и слабощел. $Fe(RCONHO)_3$, в сильнощел. $Fe(RCONO)_3^{3-}$. Комплекс $Fe(C_6H_5(ONHO)_3$ выделен в виде коричневого осадка. При pH 9,2 поглощение комплекса при 525 $m\mu$ и избытке I пропорционально содержанию Fe^{3+} в р-ре и может служить для колич. определения солей железа. И. Слоним

7392. О взаимодействии пирофосфата железа с аммиаком. Ермаков А. Н., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1704—1705

Пирофосфат Fe (3+) мгновенно образует с водн. р-ром NH_3 интенсивно окрашенный темно-вишневый р-р, по-видимому, содержащий комплексное соединение с NH_3 во внутренней сфере. Р-р содержит отрицательно заряженные колл. частицы, не разрушается при кипячении и при полном удалении избытка NH_3 (pH 7). При добавлении смеси спирта с эфиром выделяется аморфный осадок кирпичного цвета; воздушно-сухое в-во содержит 10% NH_3 и легко снова растворяется в воде. Р-ры комплекса не дают р-цией на Fe^{3+}, устойчивы к действию солей щел. металлов, не реагируют с SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, PO_4^{3-}; многие катионы вызывают коагуляцию. Неорганич. к-ты и едкие щелочи разрушают комплекс. Аналогичные соединения образуют также фитинат и гипофосфит Fe с NH_3 и с карбонатами щел. металлов. Пирофосфат и гипофосфит Fe(2+) дают с NH_3 и карбонатами интенсивно окрашенные зеленые р-ры, постепенно краснеющие из-за окисления Fe(2+). И. Слоним

7393. О доказательстве образования ионов Fe^{2+} в водных растворах пентацианоакво- и гексацианоферроат-ионов под действием света и ионов. Hg^{2+}. Пинтер, Карас (Über den Nachweis den Ferro-Ions in wässerigen Pentacyanoaquo- und Hexacyanoferrat (II)-Lösungen das unter dem Einfluss des Lichtes und der Mercuri-Ionen entsteht. Pinter Tomislav, Karas Vinka), Croat. chem. acta, 1956, 28, № 2, 107—112 (нем.; рез. сербо-хорв.)

При разложении водн. р-ров ионов $[Fe(CN)_6]^{4-}$ под действием света или (в темноте) ионов Hg^{2+} образуются свободные ионы Fe^{2+}, наличие которых доказано при помощи р-ции с *о*-фенантролином, приводящей к образованию красного комплекса. Оптимальное значение pH для протекания этой р-ции 2,55—2,65. Р-ция разложения $K_4[Fe(CN)_6]$ протекает по суммарному ур-нию $8K_4[Fe(CN)_6] + 28HCl + O_2 = 28KCl + 24HCN + 4KFe[Fe(CN)_6] + 2H_2O$. Частично образуется также ион $[Fe(CN)_5H_2O]^{3-}$, который в свою очередь разлагается с образование ионов Fe^{+2}. Р-ция образования фенантролинового комплекса Fe(2+) может служить для колич. определения ионов Hg^{2+} в области конц-ий Hg^{2+} 5—30 γ/*мл*. В. Пикаева

7394. Исследование реакции между ферро-ионами и 2,2'-дипиридилом. Гершунс А. Л., Дмитриева Т. Г., Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1956, 76, 83—90

Спектрофотометрическим методом исследована р-ция образования окрашенного комплекса Fe^{2+} с 2,2'-дипиридилом (I). Показано, что отношение Fe^{2+} : I в комплексе равно 1 : 3. Определена константа устойчивости комплекса, равная $2{,}4 \cdot 10^{17}$. Определены коэф. мол. погашения при различных длинах волн. Найденные состав и константа устойчивости комплекса находятся в соответствии с описанными в литературе. Сопоставлены данные о диссоциации и комплексообразовании 1,10-фенантролина (II) и I с ионами Fe^{2+} и высказано предположение, что более высокая устойчивость комплекса с II обусловлена фиксированной компланарностью гетероциклич. колец в II, тогда как в I сохраняется возможность их свободного вращения. В. Шмидт

7395. Состав и устойчивость комплекса двухвалентного железа с диметилглиоксимом. Ситарамая, Рао (Composition and stability of ferrous dimethylglyoxime complex. Sitaramaiah G., Rao M. L. Bhaskara), Current Sci., 1957, 26, № 6, 176—177 (англ.)

Потенциометрическим и колориметрич. методами изучен рубиново-красный комплекс Fe(2+) с диметилглиоксимом. Показано, что отношение Fe(2+): диметилглиоксим в комплексе равно 1 : 2; максимум поглощения комплекса лежит вблизи 490 $m\mu$. Комплекс наиболее устойчив в области pH 9—11, константа нестойкости в присутствии избытка NH_3 равна $(1{,}8 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-8}$ при 27°. И. Слоним

7396. Комплексы, содержащие трехвалентное железо и ортофосфорную кислоту. Часть V. Измерения магнитной восприимчивости растворов трехвалентного железа, содержащих ортофосфат. Холройд, Джеймсон, Оделл, Самон (Complexes involving tervalent iron and orthophosphoric acid. Part V. Magnetic susceptibility measurements on iron (III) solutions containing orthophosphate. Holroyd A., Jameson R. F., Odell A. L., Salmon J. E.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3239—3242 (англ.)

Эффективный магнитный момент (μ) Fe(3+) в р-рах, содержащих фосфорную к-ту, зависит от отношения $x = PO_4 : Fe$. При $x = 0{,}5$ наблюдается резкий минимум μ, вызываемый образованием значительных конц-ий многоядерных ионов, вероятно $[Fe(PO_4)]^{3+}$, $[Fe_2(OH)(HPO_4)]^{3+}$ или $[Fe_2(OH)(PO_4)]^{2+}$, обнаруженных ранее при опытах ионного обмена. Часть IV, см. РЖХим, 1957, 57284. И. Рысс

7397. Аммиачнонитропиридиновые соединения трехвалентного кобальта. Черняев И. И., Ганиев А., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 4, 760—764

При кипячении $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ (I) в водн. р-ре пиридина (Py) получен неэлектролит $(NH_3)_2Py(NO_2)_3Co$ в виде ярко-желтых кристаллов, очень плохо растворимых в воде. Внедрение больше чем одной молекулы Py во внутреннюю сферу I не удается даже при длительном нагревании и при большом избытке Py. Пространственная конфигурация II не выяснена. При нагревании II со щавелевой к-той получен красный кристаллич. продукт состава $(NH_3)_2PyC_2O_4NO_2Co$. Путем растирания сухой соли *транс*-$(NH_3)_2NH_3NO_2NO_2NO_3Co$ с избытком Py получен желтый кристаллич. $(NH_3)_2NO_2NN_3NO_2 \cdot PyCoNO_3$ (III) *цис*-конфигурации. Электропроводность указывает, что III является двойным электролитом. С точки зрения закономерности *транс*-влияния Py в III находится в *транс*-положении к NO_2-группе. При действии на III конц. к-т выпадают кристаллич. осадки $(NH_3)_2NO_2NH_3NO_2PyCoCl$ соответственно $(NH_3)_2NO_2NH_3 \cdot NO_2PyCoBr$. С р-ром соли Эрдмана III дает желтый кристаллич. осадок $(NH_3)_3Py(NO_2)_2Co[(NH_3)_2(NO_2)_4Co]$. Комплекс $NH_4[(NH_3)_2(NO_2)_4CO]$ с $Py \cdot HCl$ дает кристаллы $PyH[(NH_3)_2(NO_2)_4Co]$. А. Аблов

7398. О триаминах трехвалентного кобальта. Черняев И. И., Ганиев А., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 4, 765—771

Действием разб. (1 : 1) HNO_3 на *транс*-$(NH_3)_3(NO_2)_3Co$ (I) при нагревании на водяной бане получены коричневые кристаллы $(NO_3)_2NO_2NH_3NO_2NO_3Co \cdot H_2O$ (II). Такую конфигурацию следует приписать на основании закономерности *транс*-влияния. Оптич. константы II: n_g 1,728; n_m 1,680; n_p 1,635. *Транс*-конфигурацию II подтверждает электропроводность, которая имеет значение, как у бинарных электролитов. При взаимодействии II с HCl получается $(NH_3)_2NO_2NH_3NO_2ClCo$ (III). Этот же продукт образуется и при действии HCl на I. При нагревании II и III с NH_3 образуется *цис*-$[Co \cdot (NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$. При взаимодействии р-ра II с $NaNO_2$ образуется I. При добавлении $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ к р-ру II немедленно выделяется желтый кристаллич.

осадок $[(NH_3)_2NO_2NH_3NO_2H_2OCo](NH_3)_2(NO_2)_4Co]$. При действии на сухой II конц. р-ра NH_3 получены красные кристаллы $Co(NH_3)_3(NO_2)_2OH \cdot 2H_2O$, хорошо растворимые в воде, pH р-ра 8,95. Таким образом, по сумме р-ций можно считать установленным, что в II группы NO_2 и NO_3 находятся в *транс*-положении друг к другу, хотя этому и не соответствуют результаты рентгеновского исследования III (РЖХим, 1955, 143). При действии KCNS на II образуются коричнево-желтые призмы $(NO_3)_2NO_2NH_3NO_2CNS$ (IV). Получение неэлектролита подтверждено измерением электропроводности. При действии р-ра NH_3 на IV образуется *цис*-тетрамин (флавосоль). Это указывает на то, что в соединениях $Co(3+)$ *транс*-влияние группы NO_2 больше, чем группы CNS. При взаимодействии I с разб. HNO_3 при комнатной т-ре образуется $(NH_3)_2NO_2NH_3NO_2N_2OCo$. При взаимодействии *транс*-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$ с разб. (2:1) HNO_3 получен коричневый $[(NO_3)_4NO_2NO_3Co] \cdot NO_3 \cdot H_2O$. *Цис*-динитронитрат не реагирует с HNO_3. Таким образом с HNO_3 реагируют нитросоединения, имеющие в своем составе *транс*-динитрокоординату.
А. Аблов

7399. **Состав и образование комплексов кобальта с 1-нитрозо-2-нафтолом.** **Кольтгофф, Якобсен** (The composition and formation of cobalt complexes with 1-nitroso-2-naphthol. Kolthoff I. M., Jacobsen Einar), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3677—3681 (англ.)

При прибавлении р-ра 1-нитрозо-2-нафтола (HR) к р-ру соли $Co(2+)$ в ацетатном буфере выпадает коричнево-красный осадок комплекса Co с HR, растворимый в бензоле и ацетонитриле. Полярографич., амперометрич. и гравиметрич. методами изучены состав и р-ции образования комплекса. Показано, что в нейтр. или слабощел. р-рах выпадает соединение $Co(2+)R_2$. В кислой среде первоначально образующийся $Co(2+)R_2$ быстро диспропорционируется по ур-нию $2Co(2+)R_2 = Co(3+)R_3 + H_2R \cdot + Co(2+)$. При этом получается свободный радикал $H_2R \cdot$, обладающий свойствами семихинона. $H_2R \cdot$ устойчив, в вакууме улетучивается при 110°, нерастворим, в разб. ацетатном буфере, растворяется в 40%-ной CH_3COOH и в ацетонитриле. При взаимодействии $Co(2+)$ с HR в слабокислой среде $H_2R \cdot$ соосаждается с $Co(3+)R_3$ и состав осадка соответствует ф-ле $Co(3+)R_3 \cdot H_2R$. Если р-ция идет в 40%-ной CH_3COOH, то выпадает лишь $Co(3+)R_3$, также растворимый в ацетонитриле, а $H_2R \cdot$ остается в р-ре.
И. Слоним

7400. **Исследование комплексного соединения, образующегося при взаимодействии ионов двухвалентного кобальта с моноэтаноламином.** **Андреасов Л. М., Зеленская Н. С., Петров С. М.**, Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1956, 76, 91—96

Спектрофотометрическим методом изучена р-ция между ионами Co^{2+} и моноэтаноламином (I) в водн. р-рах. Установлены оптимальные условия образования окрашенного комплекса. Построены диаграммы состав — свойство для 20 волн различной длины в интервале 400—640 $m\mu$, на которых откладывались разности между оптич. плотностями, найденными на опыте и рассчитанными для исходной конц-ии $CoCl_2$. На основании полученных данных ур-ние р-ции Co^{2+} с I может быть записано следующим образом: $Co(H_2O)_6^{2+} + 3NH_2CH_2CH_2OH = Co(NH_2CH_2CH_2OH)_3^{2+} + 6H_2O$. Константа равновесия, рассчитанная по методу Н. П. Комаря (Тр. Ин-та химии ХГУ, 1951, 8, 43), равна $4{,}9 \cdot 10^{11} \pm 1{,}3 \cdot 10^{11}$. Авторы приходят к заключению, что при присоединении I к Co^{2+} происходит замыкание пятичленного цикла.
Ц. Конунова

7401. **Синтез тетрадихлорметилфосфинникеля из метилдихлорфосфина и никеля.** **Куин** (The synthesis of tetrakis-(dichloromethylphosphine)-nickel from methyldichlorophosphine and nickel. Quin Louis D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3681—3683 (англ.)

Описан синтез $Ni(CH_3PCl_2)_4$ (I) из CH_3PCl_4 и металлич. Ni с выходом 90%. Колба с CH_3PCl_2 соединяется с колонкой с Ni-стружками, над которой установлен конденсатор; при кипячении пар CH_3PCl_2 проходит через насадку, образующийся I растворяется в CH_3PCl_2 и стекает с конденсатом. Р-цию прекращают, когда т-ра кипения р-ра достигает 100°, охлаждают и отделяют крупные кристаллы I. Перекристаллизовывают I из абс. эфира или *н*-пентана при —50° в атмосфере N_2. На металлич. Ni после р-ции остается черный порошкообразный продукт, содержащий Ni, Cl и P, нерастворимый в известных р-рителях. Попытки синтеза $Ni(PCl_3)_4$ и $Ni(C_6H_5PCl_2)$ тем же способом, что I, оказались безуспешными: PCl_3 и $C_6H_5PCl_3$ не реагируют с Ni. I в отсутствие O_2 при комнатной т-ре устойчив, при 170—185° темнеет, при 240° разлагается с выделением CH_3PCl_2, дает устойчивые р-ры в органич. р-рителях. В холодной воде I нерастворим, разрушается кипящей водой, низшими спиртами, горячим 2 н. р-ром NaOH и конц. р-ром NH_3. При р-ции I с $C_6H_5PCl_2$ при 70—80° и давл. 35 *мм* рт. ст. почти количественно образуется весьма чистый $Ni(C_6H_5PCl_2)_4$ с т. пл. 93—94°.
И. Слоним

7402. **Соединения никеля с серой и азотом.** **Пайпер** (Sulphur-nitrogen compounds of nickel. Piper T. S.), Chemistry and Industry, 1957, № 32, 1101—1102 (англ.)

Р-цией эквивалентных кол-в S_4N_4 и безводн. $NiCl_2$ в кипящем CH_3OH получены черные кристаллы, состав которых по данным анализа соответствует ф-ле $NiS_4 \cdot N_4H_2$ (I), т. пл. в вакууме 154,7—155° (разл.); в ИК-спектре I обнаружены соответствующие области валентных колебаний N — H частоты 3230 и 3100 *см*$^{-1}$, смещающиеся после дейтерирования действием D_2O в эфире до 2430 и 2320 *см*$^{-1}$. I является к-той в водно-спирт. р-рах, $pK_1 = 10{,}9$ $pK_2 > 12$. Строение I автор описывает ф-лой NH — S — N = S → Ni S = N — — S — NH с гибридизацией dsp^2-электронов $Ni(2+)$. По мнению автора, Гёринг и Дебо (РЖХим, 1955, 5470) ошибочно приписали I ф-лу $Ni(NS)_4$.
И. Рысс

7403. **Определение молекулярного веса аниона соли Беллучи.** **Наст, Пфаб** (Bestimmung des Anionengewichtes von Bellucci-Salz. Nast R., Pfab W.), Z. Naturforsch., 1957, 12b, № 2, 122 (нем.)

Криоскопическими измерениями в эвтектич. смеси 20 *мл* H_2O + 5 *г* KNO_3 показано, что соль Беллучи (I), стехиометрич. состав которой $K_2[Ni(CN)_3]$, образует димерные анионы $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$. Двуядерные анионы, обнаруженные авторами рентгенографич. методом (Naturwissenschaften, 1952, 39, 300) в кристалле I, очевидно, сохраняются и в р-ре, что объясняет диамагнетизм р-ров I.
И. Слоним

7404. **К проблеме подобия комплексных соединений. III.** **Ре-Белле, Эрленмейер** (Beiträge zum Problem der Ähnlichkeit bei Komplexverbindungen III. Rey-Bellet H., Erlenmeyer H.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 7, 2106—2109 (нем.)

Комплексы типа $RNH_2 \cdot Ni(CN)_2$, где R — δ-$C_6H_5C_4H_8$ (I), ε-$C_6H_5C_5H_{10}$ (II) и ζ-$C_6H_5C_6H_{12}$ (III) получены взаимодействием аминов с аммиачным р-ром $Ni(CN)_2$. I — светло-фиолетовый, мелкокристаллич. порошок, хорошо растворимый в 2 н. р-ре NH_3, II и III — светло-голубые, мелкокристаллич. порошки. Р-ции комплексообразования такого типа характерны для аминов, подобных β-$C_6H_5C_2H_4NH_2$ (IV); с *м*-фенилен-β,β'-диэтиламином в аналогичных условиях $Ni(CN)_2$ не дает осадка. При замене аниона CN^- на X^- также не могут быть

выделены комплексы типа $NiX_2 \cdot RNH_2$. Так, при взаимодействии аммиачного р-ра $Ni(CNS)_2$ с **IV** образуется $[(C_6H_5CH_2CH_2NH_2)_4Ni](CNS)_2$. Для изучения связи между комплексообразованием и биологич. действием рибофлавина синтезирован 6,8-диокси-1,7-нафтиридин, подобный рибофлавину по способности к образованию внутрикомплексных соединений с ионами металлов в р-ре. Часть II, РЖХим, 1957, 34159. Ю. М.

7405. Карбонильные соединения металлов. III. Реакции монокарбонильных комплексов двухвалентной платины. Эрвинг, Магнуссон (Metal carbonyl compounds. Part III. Reactions of monocarbonyl complexes of platinum. Irving R. J., Magnusson E. A.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2018—2025 (англ.)

Исследованы р-ции $Pt_2(CO)_2X_4$ (РЖХим, 1957, 22644), где X — Cl (**I**), B (**II**) или J (**III**) с нейтр. монодентатными (A) и бидентатными (AA) аддендами в присутствии р-рителей. Состав и свойства продуктов существенно зависят от *транс*-влияния аддендов. Увеличение *транс*-влияния способствует отщеплению CO. NH_3 или *n*-толуидин, даже взятые в избытке, лишь с трудом вытесняют CO из **I—III**. Р-цией PCl_3 с **I** не получено чистое в-во, но при действии PCl_3 или C_5H_5N на **II** или **III** образуются $[A(CO)PtX_2]$ (X — Br или J); при избытке A даже при —30° образуются $[A_2PtX_2]$ (**IV**). Метилдифениларсин (Ars) также быстро вытесняет CO и образует *цис*-форму **IV** (X — Cl или J); промежуточно образуется *цис*-$[(Ars)Pt(CO)X_2]$, но *транс*-форма не была получена. *о*-Фенилен-*бис*-диметиларсин (Diars) полностью вытесняет CO из **I**; из **II** и **III** получены $[(Diars)_2PtX]X$, промежуточно образуются соединения типа $[Pt(CO)(AA)X]^+[Pt(CO)X_3]^-$ и $[Pt(AA)_3X]^+[Pt(CO)X_3]^-$ (**V**). Комплекс **V** выделен. Действием KCNS на **I** получены $K[Pt(CO)(CNS)_3]$ и $(NH_4)_2[Pt(CO)(CNS_4)]$. KCN полностью вытесняет CO из **I**; непосредственно получается $K_2[Pt(CN)_4]$ без заметного образования промежуточных соединений. Обсужден механизм р-ций и дан общий обзор р-ций **I—III** с разными A и AA. Часть II см. РЖХим, 1957, 30313. И. Рысс

7406. О солеобразующей способности семиоксамазонов. II. Метил- и фенилсемиоксамазон салицилового альдегида. Говорка, Краль (O solitvornosti semioxamazonů. II. Methyl- a fenylsemioxamazon salicylaldehydu. Hovorka Václav, Král Milan), Chem. listy, 1957, **51**, № 3, 440—447 (чешск.)

Из салицилового альдегида и метил- или фенилсемиоксамазидов получены метил- (**I**) и фенилсемиоксамазоны (**II**) салицилового альдегида и исследованы их соли с Pb^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, UO_2^{2+}, Co^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Tl^+, Al^{3+} и Fe^{3+}. Соль Tl^+ на 2 атома Tl содержит 1 молекулу **I** или **II** и поэтому ее можно считать нормальной солью. В других солях **I** и **II** являются тридентатными аддендами, причем в координировании участвуют атомы водорода фенольного и енольного гидроксилов и атом азота цикла. Координационное число (КЧ) 2-валентных металлов равно 4, за исключением Pb^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+}, для которых КЧ равно 3. КЧ Al^{3+} и Fe^{3+} равно 6. Обе соответствующие соли имеют одинаковый состав, причем на 1 атом металла приходятся 2 молекулы **I** или **II**; из них одна является двуосновной, а другая одноосновной к-той. Основное различие в составе солей незамещ. семиоксамазона салицилового альдегида (**III**) (часть I, РЖХим, 1956, 3648) в противоположность солям **I** и **II** заключается в том, что у солей 2-валентных металлов с **III**, имеющих в кольце свободную-NH-группу, после координирования одной молекулы диполя наступает присоединение еще другого диполя с образованием либо гидрата, либо аммиаката. Karel Kámen

7407. Аппроксимация соотношения одно- и многофункционального связывания основных хлоридов хрома коллагеном. Густавсон (Approximation of the proportion of uni- and multi-point binding of basic chromium chlorides by collagen. Gustavson K. H.), Arkiv wemi, 1957, **11**, № 2, 185—194 (англ.)

В полученном смешением эквимолярных кол-в 2 *M* р-ров NaOH и $[CrCl_2(OH)_2]_4Cl \cdot 2H_2O$ р-ре эмпирич. состава $Cr_2(OH)_2Cl_4 \cdot 2NaCl$ содержится реагирующий с коллагеном комплекс $[Cr(OH)_3CrCl]^{2+}$ (**I**). В продукте взаимодействия **I** с коллагеном кожи при pH 2,85—2,9 (**II**) хлор содержится в трех формах: а) Cl, связанный с катионными группами **II**; б) Cl, комплексно связанный с Cr, в) Cl^-, компенсирующий заряд комплексов Cr, связанных с одной группой COOH **II**. При полной инактивации группы COOH **II** действием **I** около 90% поглощенного коллагеном Cr связано в форме в); ~10% Cr связано бифункционально, т. е. связями обоих атомов Cr с группой COOH **II**. Стабилизация структуры коллагена объяснена многофункциональным связыванием комплексов Cr с, по крайней мере, двумя цепочками протеина. И. Рысс

7408. К вопросу о распределении комплексного соединения между двумя растворителями. Комарь Н. П., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 5, 1015—1024

Показано, что расчетные ф-лы, выведенные без каких-либо упрощающих предположений для спектрофотометрич. исследования равновесной 2-фазной системы, содержащей слабую к-ту HR, катионы B и внутрикомплексное соединение B_xR_y, намного более сложны, чем ранее выведенные автором ф-лы для расчета равновесий в однофазной системе. Использование ф-л, выведенных для 2-фазной системы, связано с большими вычислительными трудностями, так как разрыв между числом искомых констант и числом ур-ний, которые можно составить для 2-фазной системы, больше, чем для однофазной. Исследование комплекса и реактива в 2-фазной системе может быть значительно упрощено и уточнено при проведении, наряду со спектрофотометрич. измерениями, также радиометрич. измерений. Выяснены правильные условия смешения при определении состава комплекса по методу Остромысленского и описана возможность прямого определения индексов в ф-ле экстрагируемого комплексного соединения даже в том случае, когда в водн. фазе идет ступенчатое комплексообразование. В. Шмидт

7409. Устойчивость борогидрида калия в щелочных растворах. Браун, Свенссон (The stability of potassium borohydride in alkaline solutions. Brown John B., Svensson Marguerite), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 15, 4241—4242 (англ.)

Изучен гидролиз KBH_4 в насыщ. р-ре $Ca(OH)_2$ (pH 12,45) при 25°. Показано, что кинетика р-ции гидролиза описывается ур-нием 1-го порядка — $d(BH_4^-)/dt = k(BH_4^-)$. Сопоставление полученных значений *k* с литературными данными по гидролизу $NaBH_4$ в р-рах NaOH и в буферных р-рах показывает, что в интервале pH 12—14 lg*k* линейно уменьшается с ростом pH; это подтверждает образование промежуточного соединения $HBH_4 \cdot xH_2O$. Природа катиона — Na^+, K^+ или Ca^+ — не влияет на скорость гидролиза; в присутствии посторонних катионов, напр. в боратном или пирофосфатном буфере, *k* имеет другое значение, чем в р-ре, содержащем лишь BH_4^- и OH^-. И. Слоним

7410. О пиролизе арсенитов щелочноземельных металлов. Массон, Герен (Sur le purolyse des arsenites alcalino-terreux. Masson Jeannine, Guérin Henri), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 1, 67—70 (франц.)

Изучен пиролиз арсенатов Ca, Sr и Ba. Установлено,

что т-ра начала разложения понижается с уменьшением отношения MO : As_2O_3, где M — Ca, Sr, Ba, от 1000° для $3BaO \cdot As_2O_3$ и $3SrO \cdot As_2O_3$ до 400° для $2BaO \cdot 3As_2O_3$. При разложении образуется свободный As, арсенаты $3MO \cdot As_2O_5$ и в случае арсенитов с MO : As_2O_3 свободные MO. Д. Кнорре

7411. **Об алюминотермическом восстановлении буры.** **Пеффен** (Sur la réduction aluminothermique du Borax. Peffen René), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 6, 698—699 (франц.)

Растворимость в HCl шлаков, получающихся при алюминотермич. восстановлении $Na_2B_4O_7$, растет с ростом отношения $B_2O_3 : Al_2O_3$ в исходной смеси; содержание Na_2O в шлаках не превышает 40%. Применяя смесь состава 1,65 Na_2B_4O : 2Al, получают B с выходом 93%, считая на прореагировавший Al. При этом восстанавливается 25% исходной B_2O_3, остальное кол-во остается в шлаке и может быть экстрагировано HCl и выделено в виде H_3BO_3 фракционированной кристаллизацией. И. Слоним

7412. **Восстановление бихромата ферроцианидом.** **Чаттерджи, Гиани** (Reduction of dichromate by ferrocyanide. Chatterjee K., Gyani B. P.), J. Indian Chem. Soc., 1957, 34, № 3, 252—253 (англ.)

Потенциометрическим титрованием с Pt-электродом изучено восстановление $K_2Cr_2O_7$ р-ром $K_4Fe(CN)_6$ в присутствии H_2SO_4 при 28° и в присутствии HCl при 34°. В 1—6 н. H_2SO_4 и в 0,25—0,5 н. HCl процесс идет количественно по ур-нию $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Fe(CN)_6^{4-} = 2Cr^{+++} + 7H_2O + 6Fe(CN)_6^{3-}$. Оранжево-желтый цвет бихромата переходит через желто-зеленый в яркий изумрудно-зеленый. При конц-ии $H_2SO_4 > 6$ н. или конц-ии $HCl > 1$ н. расходуется небольшой избыток восстановителя и получается более пологий перегиб на потенциометрич. кривой. И. Слоним

7413 Д. Исследование некоторых свойств жидкого аммиака. **Шарре** (Contribution à l'étude de quelques propriétés de l'ammoniac liquide. Charret Michel. Thèse, doct. Univ. Lyon, Fac. sci. Lyon, 1955) (франц.)

7414 Д. Влияние заместителей на кинетику внутреннего комплексообразования 1,10-фенантролина. **Марджерум** (Substituent effect in 1,10-phenanthroline chelation kinetics. Margerum Dale William. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1955), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, 31, № 3, 471—473 (англ.)

См. также: Строение и св-ва молекул и кристаллов 6900, 6931, 6932, 6953, 6959, 7001, 7002, 7004, 7005, 7007—7011, 7033, 7127, 7143, 7160. Комплексные соед. 6912, 6913, 6915, 6930, 6933, 6934, 6954, 6971, 6972, 6974, 7015, 7016, 7162, 7275. Синтез неорг. соед. 8673

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина*

7415. **Электронные температуры планетарных туманностей.** **Андрийа** (Les températures électroniques des nébuleuses planétaires. Andrillat Henri), Ann. astrophys., 1955, Suppl. № 1, 1—55 (франц.; рез. русск.)

Предполагается, что туманность состоит главным образом из водорода, сильно ионизованного УФ-излучением центральной звезды. Библ. 51 назв. В. Арсеньев

7416. **Молекулы в звездных атмосферах.** **Маффей** (Le molecole nelle atmosfere stellari. Maffei Paolo), Coelum, 1956, 24, № 11-12, 165—169; 1957, 25, № 1-2, 14—16 (итал.)

Для звезд (З), имеющих т-ру между 20 000 и 4000°, можно, исходя из т-ры, предвидеть тип спектра (Сп); для З с т-рой ниже 3500° невозможно установить соответствие между т-рой и классом Сп. Подобные З принадлежат к типам M, S и R — N. Эти по существу различные типы сходны между собой в том, что в их Сп имеются характерные полосы, происходящие от молекул. Это указывает на низкие т-ры одинакового порядка величин. Группа З M характеризуется наличием в их Сп полос молекул TiO; группа S — полосами молекул ZrO, YO и LaO, а также ненормально интенсивными линиями Zr, Y, Nb и Tc; группа R — N — полосами углеродных соединений (C_2, CN и CH). Бо́льшая часть этих З переменные. З типа S представляют промежуточное кол-во C, изменением которого можно объяснить существование спектральных классов и промежуточных типов З. При наименьшем кол-ве C образуются интенсивные полосы TiO, следовательно тип M; с увеличением кол-ва C происходит понижение интенсивности полос TiO и уменьшение помутнения звездной атмосферы, так что появляются атомные и молекулярные конфигурации, из образовавшихся ранее более глубоких слоев, тогда З переходит в тип S; при еще большем увеличении кол-ва C атмосфера вновь мутнеет благодаря присутствию полос C_2, CN и CH и получается З типа R—N. По теории Камерона, причину анормального кол-ва элементов в З указанного спектрального типа можно объяснить, вводя некоторые термоядерные р-ции, сопровождающие общий процесс эволюции З. В результате этих р-ций получается особенно интенсивное образование нейтронов, которое вызывает анормальное кол-во некоторых металлов и спец. образование атомов C, распределяющихся в изотопах C_{12} и C_{13} в кол-вах, отличных от встречающихся на Земле. Согласно этой теории, типы S и R — N рассматриваются не как боковые ответвления спектрального ряда, но как непрерывное следование от типа M к типам S и R — N в процессе звездной эволюции. Н. Халатова

7417. **Коэффициент непрозрачности звездной материи, обильно разбавленной водородом и гелием.** **Градусов Б. Ф.**, Уч. зап. Владимирск. гос. пед. ин-т, 1955, вып. 2, 57—74

Ставится задача подсчета коэф. непрозрачности звездного в-ва с учетом поглощения радиации H и He. Коэф. непрозрачности подсчитан для звезд, в которых содержание H и He по массе составляет 95, 97 или 99%. Тяжелая смесь принималась в виде смеси Рессела (Для смеси Рессела взято следующее соотношение элементов по весу — O : (Na + Mg) : Si : (K + Ca) : : Fe = 8 : 4 : 1 : 1 : 2). Каждый из указанных случаев рассматривался при содержании H 40, 60 и 80%. В. Арсеньев

7418. **Об адиабатическом градиенте смеси гелия и излучения.** **Мартини, Мазани** (Sul gradiente adiabatico di un miscuglio di elio e radiasione. Martini Adele, Masani Alberto), Atti Accad. naz. Lincei Rend. Cl. Sci. fis., mat. e natur., 1955, 19, № 5, 292—294 (итал.)

В последние годы открыты 3 звезды, спектр которых показывает особенно большое содержание He и особенно малое содержание H. Общей характеристикой этих звезд служат большие радиальные скорости. Приведена таблица степеней ионизации H и He, которая показывает, что механизм, снижающий адиабатич. градиент, связан в этих физ. условиях с изменением степени ионизации элемента, присутствующего в атмосфере.
Н. Халатова

7419. Спектр извержения на краю солнечного диска. Зирин (Spectre d'une éruption au bord du disque solaire. Zirin Harold), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 24, 2893 (франц.)

7420. Тонкая структура в солнечном спектре. Северни (Fine structure in solar spectra. Severny A. B.), Observatory, 1956, **76**, № 895, 241—242 (англ.)

См. РЖАстр, 1957, 1338. А. Явнель

7421. О примесях в некоторых минералах Сихотэ-Алинского железного метеорита. Явнель А. А., Метеоритика, 1956, вып. 14, 87—91

Сделанный ранее вывод об однородности состава Сихотэ-Алинского метеорита в результате свободной миграции хим. элементов в Fe-Ni-сплаве заставил автора выяснить распределение некоторых элементов в наиболее часто встречающихся минералах метеорита — троилите и шрейберзите. Исследование производилось методом колич. спектрального анализа. Определялись примеси Ni, Cu, Cr, Mn в троилите и Co, Cu, Cr, Mg в шрейберзите. На основании полученных результатов сделано предположение, что в изолированных включениях указанных минералов малые примеси элементов могут содержаться в разных кол-вах благодаря диффузии их из никелистого железа в минерал и наоборот. Для подтверждения этого исследовано четыре троилитовых включения, в которых пробы отбирались в направлении от центра к краям по окружности на разных расстояниях от краев. Содержание Cu, Cr, Mn в отдельном включении не показало зависимости от места отбора пробы и величины включения. Конц-ия Ni возрастает от центра к краю включения, при этом в малых включениях Ni больше, чем в крупных, что может говорить о возможной диффузии Ni из никелистого железа в троилит. Автор полагает, что неоднородность состава отдельных включений троилита обусловлена различным исходным содержанием в них Cu, Cr, Mn и вторичным процессом — диффузией Ni из никелистого железа. М. Дьяконова

7422. Доказательство присутствия озона в нижних слоях атмосферы с помощью инфракрасной спектрометрии. Берч (Infrared evidence for the presence of ozone in the lower atmosphere. Burch Darrell E.), J. Opt. Soc. America, 1956, **46**, № 5, 360—361 (англ.)

14 сентября 1955 г. на высоте 2,8 *км* над уровнем моря (пик Сакраменто, Нью-Мексико) получены абсорбционные спектры излучения нагретых солнцем Великих Белых Песков (гипс, высота 1,3 *км*). В слое воздуха толщиной 32 *км* обнаружены минимумы в области поглощения озона (9,5 μ и 9,7 μ), соответствующие минимумам в солнечном спектре поглощения и максимумам в спектре излучения неба.
А. Чемоданов

7423. Периодический анализ наблюдений реакции осаждения Пиккарди. Мозетти (Periodizitätsanalyse der Beobachtungsreihen der Piccardi'schen Fällungsreaktion. Mosetti F.), Arch. Meteorol., Geophys und Bioklimatol., 1955, **B6**, № 4, 517—522 (нем.; рез. англ., франц.)

7424. Геохимия, ее границы и применения. Крейчи-Граф (Geochemie — Abgrenzung und Anwendung. Krejci-Graf Karl), Naturwiss. Rundschau, 1957, **10**, № 8, 294—302 (нем.)

Популярный обзор. Библ. 70 назв. Г. Воробьев

7425. Некоторые металлогенические проблемы. Тадеу (Alguns problemas metalogénicos. Thadeu Décio), Técnica, 1957, **31**, № 272, 481—493 (порт.)

7426. О геохимической истории олова. Королев А. В., Зап. Узбекист. отд. Всес. минералог. о-ва, 1955, вып. 8, 73—83

Рассмотрены основные этапы геохим. истории олова с краткой характеристикой оловорудных районов и мест-ний. В ходе магматич. процесса Sn концентрируется преимущественно в кислых породах (до 0,01% и более) в виде минералов: 1) титанатов и танталониобатов, 2) слюд и других силикатов, 3) сульфидов и сульфосолей, 4) касситерита. Основные породы содержат Sn в нормальных кол-вах, за исключением некоторых относительных конц-ий в ликвационных пирротиновых мест-ниях с Ni, Cu и платиноидами. Резкое концентрирование Sn происходит на границе геофаз E и F гранитного пегматитового процесса в виде 1) ниобато-титанато-танталатов, 2) силикатов — слюд, турмалинов, 3) в виде касситерита. Послемагматич. процесс является наиболее перспективным для олова, которое может переноситься к земной поверхности р-рами в галоидных, щел. формах, в виде станнатов, с местным и временным переходом в кол. состояние. Различают 2 типа послемагматич. оловянных руд: касситеритово-кварцевый и касситеритово-сульфидный; первый — пневматолитовый, второй — гидротермальный. При окислении и выветривании этих руд касситерит в силу своей хим. стойкости и большого уд. веса концентрируется, давая богатые промышленные месторождения. В своей геохим. истории Sn проявляет слабую сидерофильность, отчетливую халькофильность и явную литофильность, при способности образовывать россыпи и входить в состав обломочных пород при осадконакоплении. Г. Воробьев

7427. Геохимия бериллия. Беус А. А., Геохимия, 1956, № 5, 75—92

Рассмотрены формы нахождения бериллия в природе, изоморфные ряды, кларки и поведение на различных этапах геохим. процесса. Библ. 21 назв.
Г. Воробьев

7428. Геохимические методы поисков месторождений полезных ископаемых. Сауков А. А., Перельман А. И., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1957, **86**, № 2, 267—280

Обзор. Библ. 22 назв. Т. Ионас

7429. Некоторые данные по исследованию железной руды. Извеков И. В., Уч. зап. Орехово-Зуевск. пед. ин-т, 1957, 4, 31—170

Описаны методы, приведены результаты анализов с геохим. и технологич. интерпретацией. Объекты исследования: отдельные разновидности руд (коричневая, табачная, икряная). Методы: хим., спектральный, дифференциальный термич., обезвоживания, тензиметрич., электронографич., рентгеновский, электрофорезный. Г. Воробьев

7430. Об аллохроматической окраске минералов хрома. Худоба (Zur allochromatischen Färbung von Mineralien durch Chrom. Chudoba Karl F.), Neues Jahrb. Mineral. Abhandl., 1957, **91**, № 1—3, 17—34 (нем.)

Из трех валентностей хрома, встречающихся в природе (Cr^{2+}, Cr^{3+}, Cr^{6+}), только одна (3+) является хроматич. и окрашивает минералы в 2 основных цвета: зеленый (смарагдовый) и красный (рубиновый). Первый характерен для 19 минералов, второй для 10. 3 минерала (хромгаллуазит, дистен и топаз) могут окрашиваться соединениями Cr в иные цвета (синий, желтый). Появление окраски свидетельствует о при-

сутствии Cr_2O_3 в кол-ве от сотых долей (жадеит, титанит) до 4—10% (кочубеит, кеммерерит, хромовые охры). Опыты с рубинами и красными шпинелями показали, что переход красной окраски в зеленую у обоих минералов связан с изменением содержания Cr, повышением т-ры и в случае синтетич. шпинели непосредственно зависит от соотношения $MgO : Al_2O_3$. Таким образом, цветовые переходы сопровождаются сокращением или увеличением атомных расстояний в кристаллич. решетках. Г. Воробьев

7431. **Гуннбьярнит — феррисепиолит.** Штрунц (Gunnbjarnit, ein Ferri-Sepiolith. Strunz H.), Neues Jahrb. Mineral. Monatsch., 1957, № 4, 75—77 (нем.)

На основании литературных и эксперим. данных устанавливается номенклатура минералов группы палыгорскит — сепиолит и положение гуннбьярнита в этой группе: а) ряд палыгорскита — палыгорскит $Mg_{2.5} \times [(H_2O)_2 | OH | Si_4O_{10}] \cdot 2H_2O$ (аттапульгит), пилолит (?) $(Mg, Fe^{3+})_{\leqslant 2,5} [(H_2O)_2 | OH | Si_4O_{10}] \cdot 2H_2O$ (ферри-палыгорскит); б) ряд сепиолита—сепиолит $Mg_4[(H_2O)_3 | (OH)_2 | \times Si_6O_{15}] \cdot 3H_2O$, гуннбьярнит $(Mg, Fe^{3+}, Fe^{2+})_{\leqslant 4}[(H_2O)_3 \times | (OH)_2 | Si_6O_{15}] \cdot 3H_2O$ (феррисепиолит). Р. Хмельницкий

7432. **Изоморфный ряд лейфит — карпинскиит.** Штрунц (Isotypie Leifit — Karpinskiit. Strunz H.), Neues Jahrb. Mineral. Monatsch., 1957, № 5, 119—120 (нем.)

На основании литературных и эксперим. данных содержание элементарной ячейки лейфита $Na_{6,71}Mn_{0,08} \times [F_{3,49}(OH)_{1,15} | Si_{15,11}Al_{3,35}O_{36}]$ карпинскиита $Na_{3,90} \times K_{0,43}Zn_{0,53}Mg_{0,25}Fe_{0,01}[(H_2O,OH)_{5-6}|Si_{12,42}Al_{4,23}Be_{1,36}O_{36}]$. После кристаллохим. упрощения получены ф-лы: лейфит $Na_2[(F, OH, H_2O)_{1-2} | Si_5(Al, Si)O_{12}]$, карпинскиит $(Na, K, Zn, Mg)_2 [(OH, H_2O)_{1-2} | Si_4(Al, Be)_2O_{12}]$. Для обеих ф-л $Z = 3$. На основании большого физ. и кристаллохим. сходства можно рассматривать лейфит и карпинскиит как минералы-изотипы. Р. Хмельницкий

7433. **Определение энергии активации выделения аргона из слюд.** Герлинг Э. К., Морозова И. М. Геохимия, 1957, № 4, 304—311 (рез. англ.)

7434. **Кажущийся абсолютный возраст цирконов из Эспали (деп. Верхняя Луара).** Э, Флеш (Age absolu apparent des zircons d'Espaly (Haute Loire). Hée Arlette, Flesch Louis), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 13, 1796—1798 (франц.)

По свинцовому методу, возраст цирконов из песков ручья в 2 *км* от Пюи-ан-Веле (деп. Верхняя Луара) равен $140 \pm 20 \cdot 10^6$ лет, что значительно превышает цифры, полученные ранее другими авторами. Хотя эти цирконы сопровождают третичные базальты, они не могут быть отнесены к миоцену; возраст их, по-видимому, соответствует возрасту первичных пород, разрушенных третичными базальтовыми лавами. Л. Афанасьева

7435. **Использование монацитов для определения возраста.** Тилтон, Николайсен (The use of monazites for age determination. Tilton G. R., Nicolaysen L. O.), Geochim. et cosmochim. acta, 1957, 11, № 1-2, 28—40 (англ.)

В 4 монацитах определено содержание U, Th, Pb и вычислен изотопный состав свинца (Pb^{204}, Pb^{206}, Pb^{207}, Pb^{208}) (соответственно (в %): 1) Гудхаус (Южная Африка) 0,2146; 8,33; 0,3770 (0,0000547; 0,0293; 0,00279; 0,3448); 2) Хаутенбек (Южная Африка) 0,4481; 11,00; 0,5800 (0,000101; 0,0945; 0,00804; 0,4777); 3) Браун-Дерби (Колорадо) 0,1415; 4,93; 0,2635 (0,0000336; 0,0343; 0,00317; 0,2260); 4) Стенкампскрал (Южная Африка) 0,1102; 5,85; 0,3040 (0,000284; 0,0222; 0,00594; 0,2760). Абс. возраст, определенный по отношению U^{238}/Pb^{206}, оказался выше, чем найденный по остальным отношениям. Отмечается связь между завышением возраста и U^{238}/Pb^{206} и повышенной растворимостью в кислотных р-рах U и Pb^{206} (по сравнению с Th и Pb^{208}). Ю. Шуколюков

7436. **Геолого-экономическая характеристика выветрелых колумбитсодержащих гранитов Джос-Плато, Нигерия.** Вильямс, Михан, Пауло, Джон, Раштон (Economic geology of the decomposed columbitebearing granites, Jos Plateau, Nigeria. Williams F. A., Meehan J. A., Paulo K. L., John T. U., Rushton H. G.), Econ. Geol., 1956, 51, № 4, 303—332 (англ.)

Комплекс гранитов Джос-Букуру (Центральная Нигерия) представлен несколькими фазами биотитовых гранитов и порфиров, характеризующихся разным содержанием и формой кварца и тяжелых акцессорных минералов (касситерит, колумбит, торит-оранжит, циркон, ксенотим и др.). Все массивы перекрыты мощными плащами из продуктов латеритного выветривания гранитов. Эти выветрелые породы являются рудой на касситерит и колумбит. Последний составляет ~93% фракции тонкого песка (—52 меш), составляющего, в свою очередь, 15% всей массы разрушенного гранита (данные для массива Рейфилд-Гона). Колумбит содержит 76% $(Nb. Ta)_2O_5$ при отношении $Nb : Ta = 7 : 1$. Выветрелые граниты опробывались по схеме: промывка в воронкообразном сосуде при регулярном встряхивании и сливе мути через край, просеивание через серию сит, магнитная сепарация и оценка содержания колумбита в каждой фракции. С помощью этой методики авторам удалось закартировать наиболее промышленно-перспективные площади. В. Кудряшова

7437. **Новое месторождение эвклаза в Восточных Альпах.** Мейкснер (Ein neues Euklasvorkommen in den Ostalpen. Meixner Heinz), Tschermaks mineral. und petrogr. Mitt., 1957, 6, № 3, 246—251 (нем.)

Найден кристалл эвклаза — одного из редчайших альпийских жильных минералов — на северной стороне горы Дрейхерн-Шпитце, Высокий Тауэрн (Криммлер-Ахенталь, Зальцбург). Ассоциирующие минералы: хрусталь, рутил, червеобразный хлорит и мусковит. Кристалл размером ~20 *мм* частично бесцветен, частично имеет голубоватую окраску. Л. Афанасьева

7438. **Химическое равновесие в магматических газах.** Эллис (Chemical equilibrium in magmatic gases. Ellis A. J.), Amer. J. Sci., 1957, 255, № 6, 416—431 (англ.)

На основе термодинамич. представлений равновесных условий рассмотрены изменения мол. состава систем $H_2O — S_2$, $H_2O — H_2 — S_2$, $H_2O—S_2—O_2$ и $H_2O — CO_2 — H_2 — S_2$ в пределах т-р 600—1400° и давл. 1—1000 *атм* при соотношениях этих компонентов, которые встречаются в природных магматич. газах. Даются возможные хим. р-ции, соответствующие константы равновесия и результаты расчета. Рассмотрены теоретич. возможности образования HCl, NH_3, CH_4 и COS. При сравнении с данными по составу вулканич. и гидротермальных газов, заимствованными из литературы, автор приходит к выводу, что компоненты магматич. газа находятся в состоянии, близком к равновесному. Следовательно, газы, найденные на поверхности, образуются в результате понижения высоких давлений и т-р, при которых водн. р-ры CO_2 и H_2S находились на глубине в равновесии с сульфидами и карбонатами в первичной лаве. Этими данными подтверждается гипотеза Готье. Показано, что для высоких т-р характерны CO, H_2, SO_2 и COS, а для более низких — CO_2 и H_2S. М. Элинсон

7439. О тектонических условиях внедрения даек и формирования руд в гидротермальных месторождениях. Вировлянский Г. М., Сов. геология, 1956, сб. 50, 67—89

Автор на основании собственных и литературных данных приходит к выводу, что условия формирования даек жильных пород и минер. жил гидротермального происхождения сходны между собой. Тектонич. условия в обоих случаях характеризуются двусторонним растяжением и одновременными сбросовыми подвижками. В. Кудряшова

7440. О некоторых особенностях апатита скарновых железорудных месторождений. Сумин Н. Г., Тр. Минералог. музея АН СССР, 1957, вып. 8, 116—121

Изучены кристаллографич. свойства и хим. состав апатитов из некоторых скарновых месторождений СССР. Ассоциирующие минералы: магнетит, гранат, хлорит, эпидот, актинолит, кальцит, пирит. Результаты хим. анализов апатитов из горы Благодать, Гаринского месторождения и Шегереш (Горная Шория), в %, соответственно: SiO_2 0,09; 3,19; 1,33; Al_2O_3 0,76; 1,37; 0,20; Fe_2O_3 0,30; 4,37; 4,58; CaO 55,70; 52,11; 53,42; MgO 0,21; 0,31; 0,44; P_2O_5 40,85; 35,39; 36,18; F 2,82; 3,30; 3,57; Cl 0,31; 0,07; 0,20; TR 0,84; 1,23; 1,31; сумма (с поправкой на F и Cl) 100,62; 99,95; 99,72. На спектрограмме дополнительно обнаружены: слабые — сильные линии Sr и Mn, до сильных Ce и Y, слабые — средние линии Ba, до средних La, до слабых линий V, Cu и Ti. Отмечается генетич. связь некоторых компонентов минерала с различными изверженными породами: Y — с гранитами и сиенитами, La и Ce — с габбро и некоторыми рудными образованиями. В противоположность им низкотемпературные апатиты седиментационного типа (напр., подольские фосфориты), содержат вместо редких земель ванадий. Г. Воробьев

7441. О коллоидной теории происхождения месторождений олова Боливии и о некоторых минералах этих месторождений. Герценберг Р., Минералог. сб. Львовск. геол. о-во при ун-те, 1956, № 10, 50—67

Многие оловянные мест-ния Боливии, и в частности расположенные в областях Оруро и Потоси, не отвечают обычному пегматито-пневматолитовому и гидротермальному генезису. В ряде случаев касситерит в них является более поздним минералом по отношению к алуниту, каолину и сидериту; часто встречаются тонкодисперсный касситерит и деревянистое олово; обычно сопутствующие фторсодержащие минералы — флюорит, топаз и апатит — отсутствуют, что исключает возможность образования SnO_2 за счет фтористых соединений. Поэтому автором была выдвинута новая — коллоидная теория, согласно которой сернистооловянные р-ры при окислении образуют неустойчивые золи кол. SnO_2 или метастаннатной к-ты. Проведенные эксперименты подтверждают возможность конц-ии олова в природе таким образом. Описано 5 редких минералов из оловянных мест-ний Боливии. Гохшильдит (новый минерал) — образует псевдоморфозы по тиллиту; хим. состав, пересчитанный на 100% (за вычетом 0,7% S, 0,2% Sb и 0,043% Ag): SnO_2 47,75, Fe_2O_3 8,05, PbO 28,6, SiO_2 4,37, H_2O 11,23; ф-ла $5SnO_2 \cdot 2PbO \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 10H_2O$ или $2PbSnO_3 \cdot Fe_2(SnO_3)_3 \cdot H_2SiO_3 \cdot 9H_2O$, если Fe и Si окажутся посторонними примесями, то ф-ла примет вид: $PbSnO_3 \cdot xH_2O$; минерал назван в честь доктора М. Гохшильда. Блокит — селенид Ni (автор дискутирует по вопросу об идентичности блокита и пенрозеита). Сусит (новый минерал) — растворенное олово $SnO_2 \cdot xH_2O$; присутствие As препятствует переходу минерала в касситерит; назван в честь Л. Суса. Рузвельтит (новый минерал) арсенат висмута $BiAsO_4$; состав (в %): Bi_2O_3 67,2, As_2O_5 33,2, сумма 100,4; возможно, изоморфен с пухеритом. Эвансит — состав (в %): Al_2O_3 40,0, P_2O_5 13,7, SiO_2 6,5 CaO 1,3, H_2O 39,4, сумма 100,9. Г. Воробьев

7442. К минералогии Pb-Zn-руд района Охтина. Бенё (K mineralógii Pb-Zn zrudenia pri Ochtinej. Beňo Ján), Časop. mineral a geol., 1957, 2, № 1, 1—13 (словацк.; рез. англ.)

Описано одно из гидротермальных месторождений Спишено-Гемерского Рудогорья. Вмещающие породы — угленосные мраморизованные известняки. Рудные минералы: сфалерит, галенит, пирит, халькопирит, тетраэдрит, арсенопирит; жильные: анкерит, кальцит, кварц, плагиоклаз, слюда; вторичные: смитсонит, церуссит, англезит, ковеллин, малахит, окислы Fe, Zn и Pb. Приведен хим. состав руд. Месторождение связано с интрузией гранитов. Г. Воробьев

7443. Некоторые итоги структурно-парагенетического изучения сульфидной залежи Николаевского месторождения на Алтае. Иванкин П. Ф., Митряева Н. М., Тр. Алтайск. горнометаллург. н.-и. ин-та, 1957, 5, 14—33

Подробно описаны геология рудных залежей (с приведением 5 карт и разрезов) и морфология руд. Оруденение приурочено к лежачему боку главного разлома в породах верхнего девона и к висячему боку в породах среднего девона (туфы и порфиры). Различаются 5 типов руд: 1) серноколчеданный, 2) серноколчеданный медный, 3) серноколчеданный медно-цинковый, 4) серноколчеданный цинковый и 5) серноколчеданный полиметаллический. Рассматривается процесс последовательного формирования мест-ния. Г. Воробьев

7444. Микроскопические и геохимические исследования минеральных компонентов рудных жил Хальцаппелер. Шперлинг (Mikroskopische und geochemische Untersuchungen an Mineralkomponenten des Holzappeler Gangzuges. Sperling Herbert), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1957, 10, № 5, 219—225 (нем.)

В ходе исследования выявлено наличие закономерностей в распределении, срастании и хим. составе встреченных минералов. Железный шпат — важнейший минерал ранней гидротермальной фазы — состоит преимущественно из $FeCO_3$, $MnCO_3$ и подчиненных кол-в $CaCO_3$ и $MgCO_3$. Содержание $FeCO_3$ возрастает на ~10% с увеличением глубины на 700 *м*, содержание $MnCO_3$ в том же направлении соответственно убывает. Анкерит, относящийся к главной и поздней фазам, характеризуется высоким содержанием $CaCO_3$ и $MgCO_3$, что указывает на относительно низкие т-ры образования. Сфалерит имеет различную окраску, что не всегда можно объяснить различным содержанием Fe. По своему положению в последовательном ряду выделения и примесям халькопирита ОН отнесен к мезотермальному типу. Блеклая руда, бурнонит и ульманит имеют зонарную структуру вследствие замещения ими более раннего галенита. Л. Афанасьева

7445. О составе цинковой обманки Дегтярского месторождения. Доливо-Добровольский В. В., Обогащение руд, 1956, № 5, 11—15

В цинковом концентрате, полученном при флотации технической пробы весом 5 *т*, сфалерит имеет форму мелких включений, неравномерно распределенных в пирите, обычно в ассоциации с халькопиритом. Изучена кинетика избирательного растворения ZnS при обработке его 20%-ной H_2SO_4 без доступа воздуха. Хим. состав (в %): Zn 64,47, Cd 1,02, Fe (в форме изоморфной примеси) 1,63, S 32,88. Т. Ионас

7446. Серия вуртцитт-гринокит. Херлбут (The wurtzite-greenockite series. Hurlbut Cornelius S., Jr), Amer. Mineralogist, 1957, 42, № 3-4, 184—190 (англ.)

Промежуточного состава сульфид Zn и Cd обнаружен

на руднике Тсумеб, Юго-Западная Африка, в ассоциации с пиритом, теннантитом, борнитом, халькозином и дигенитом. Наблюдались 3 разновидности: оранжевая, наиболее часто встречающаяся (в роговиках и сланцах), коричневая (в псевдо-аплитах) и зеленая, которая встречается лишь спорадически. Состав в % соответственно (за вычетом нерастворимого остатка и примесей галенита и пирита): Cd 49,75; 49,34; 39,87; Zn 21,30; 24,27; 32,36; Mn 0,12; 0,69; 0,43; Ca следы; 1,53; 0,81; S следы 2117; 26,53; не опр. отношение Cd : Zn 57,6 : 42,4; 54,2 : 45,8; 41,5 : 58,4. Уд. вес, показатели преломления и размеры элементарной ячейки увеличиваются почти линейно от вуртцита через промежуточные разновидности к гринокиту. Все эти минералы одноосные, (+). Подобно искусственным твердым р-рам сульфидов Zn — Cd, они флуоресцируют в соответствии с изменением содержания Cd: оранжевая разновидность (57,6 CdS) — оранжево-красным, коричневая (54,2 CdS) — желтовато-оранжевым, зеленая (41,5 CdS) — желтым. Г. Яковлевская

7447. Геокронит в рудах Екатерино-Благодатского месторождения. К у з н е ц о в К. Ф. (Geochronite in ores of the Ecatherino-Blagodatsky deposit. K u z n e t s o v K. F.), Докл. АН СССР, 1957, 114, № 4, 880—883

Названное месторождение находится в Восточном Забайкалье и представлено серией метасоматич. трубообразных тел, залегающих в окварцованных и доломитизированных известняках. Рудные тела сложены сплошными сульфидными рудами, формирование которых происходило в 6 последовательных этапов: 1) кварцево-пиритовый, 2) сфалеритовый, 3) галенитовый, 4) кварцево-арсенопиритовый, 5) геокронитово-галенитовый, 6) кварцево-доломитово-сульфоантимонитовый. Геокронит, считавшийся ранее редким минералом, находится здесь в больших кол-вах. Хим. состав по двум анализам (в %): Pb 73,61; 74,30; Sb 7,04; 8,13; As 3,71; 3,63; S 15,08; 13,24; Ag 0,5; 0,5; Tl 0,3; 0,5; Sn 0,08; 0,03; Cu 0,01; 0,05; Fe 0,018; 0,028; сумма 100,348; 100,408. Спектральные анализы показали постоянное присутствие Ag в пределах 0,4—1,5%, Tl 0,03—0,5%, Sn 0,01—0,3%, Cu 0,001—0,5%. Получена рентгенограмма. В меньших кол-вах геокронит обнаружен в других мест-ниях Нерчинско-Заводской группы, и вместе с менегинитом и буланжеритом, которые также содержат Ag и Tl, может рассматриваться как комплексная таллиевая полиметаллич. руда. Г. Воробьев

7448. Осветленные зоны полиметаллических месторождений Центрального Казахстана и их поисковое значение. В е л и к а я Н. Н., Информ. сб. Всес. н.-и. геол. ин-т, 1956, № 3, 93—95

Полиметаллические оруденения в зоне выветривания сопровождаются полосами осветленных вмещающих пород, которые состоят из гидрослюд, монтмориллонита, каолинита и галлуазита. Осветление вызвано процессами окисления, гидратации и каолинизации. В ходе этих процессов происходит обеднение пород полезными компонентами. В. Кудряшова

7449. Шпинели Южного Прибайкалья и их парагенезис. К а л и н и н П. В., Тр. Моск. геол.-развед. ин-та, 1956, 29, 16—37

Описаны условия залегания, парагенезис, состав и некоторые свойства шпинелей из кальцитовых и доломитовых мраморов, форстеритовых и диопсид-флогопитовых кальцифиров и на контактах пегматитов с доломитами. Пределы хим. состава по 4 анализам (в %): SiO_2 до 0,27, TiO_2 до 0,04, Al_2O_3 67,28—69,87, Cr_2O_3 до 0,82, Fe_2O_3 до 3,66, FeO до 7,20, MnO следы — 0,38, ZnO до следов, CaO до 0,02, MgO 21,42—27,90, Na_2O до 0,16, K_2O до 0,16, H_2O^- до 0,03, п. п. п. до 0,18. В спектрограммах дополнительно открыты: V до — выше средних линий, Ga слабые — средние, Ni следы — средние, Co до 0,01%, Cu до 0,0001%, Ag до ничтожных следов. Выполнены также хим. анализы: гранит-пегматита, плагиоклазита, главколита, кальцита шпинелевой породы, флогопита, хондродита, форстерит-шпинелевого кальцифира, доломита, пегматита, микроклинита, кокшаровита, диопсид-шпинелевой породы, диопсидовой породы с кальцитом и форстеритового доломита. Приведены диаграммы изменения состава и соотношения между минералогич. и хим. составом зон замещения пегматита и шпинелевых жилок. Г. Воробьев

7450. Изучение распределения молибдена и ванадия в углисто-кремнистых сланцах методом центрифугирования. Р а з у м н а я Е. Г. В сб.: Соврем. методы минералог. исследования горн. пород руд и минералов. М., Госгеолтехиздат, 1957, 49—54

7451. О вторичных полевых шпатах в осадочных породах. (Обзор главнейшей литературы). П у с т о в а л о в Л. В., Тр. Геол. ин-та АН СССР, 1956, вып. 5, 207—222

Автор использует литературные данные для доказательства, что фельдшпатизация осадочных пород является петрогенетич. процессом, идущим в огромных масштабах при региональном метаморфизме. Библ. 47 назв. В. Кудряшова

7452. О методике определения засоленности горных пород. О р а д о в с к а я А. Е., Тр. Лабор. инж. гидрогеол. Водгео. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1957, 116—154

На основании эксперим. и литературных данных рекомендуется определять засоленность пород, производя комплекс исследований, состоящий из хим. анализа водной и солянокислой вытяжек и определения карбонатности. Ионный состав водн. вытяжки условно пересчитывается на гипотетич. соли, за вычетом $CaSO_4$ и $CaCO_3$; получают содержание легко растворимых солей. По солянокислой вытяжке рассчитывают содержание гипса и карбонатов, последние корректируются определением карбонатности. Жидкая фаза засоленности приблизительно рассчитывается по естественной влажности. М. Яншина

7453. К химизму образования некоторых осадочных железных руд. Х а р д е р (Zum Chemismus der Bildung einiger sedimentärer Eisenerze. H a r d e r H e r m a n n), Z. Dtsch. geol. Ges., 1957, 109, № 1, 69—72 (нем.)

Совместное присутствие 2- и 3-валентного железа вызывает затруднение при анализе генезиса некоторых железорудных месторождений, так как известно, что Fe^{2+}-содержащие минералы осаждаются из р-ров, в которых полностью отсутствует кислород. Однако присутствие в рудах донной фауны большого кол-ва остатков иглокожих и следов червей свидетельствует о несомненной геохим. роли кислорода. Работами Ин-та осадочной петрографии Геттингенского ун-та установлено, что образование железорудных месторождений происходит в условиях кислородной среды в пределах зон, где отсутствует грубообломочное осадконакопление и еще не начинается осаждение глинистого материала. Fe^{3+} выпадает в форме нерастворимых соединений: α-FeOOH, β-FeOOH, FeOCl или Fe_2O_3. Одновременно с ним осаждаются кремнезем и глинозем. Соотношения этих трех компонентов в рудах определяются различными условиями осадконакопления и процессами выветривания. Образование шамозитовых руд по-видимому, происходит в результате взаимной коагуляции гидроокислов Fe^{3+} и Si, с возникновением железных силикатов-ооидов; в дальнейшем, в процессе диагенеза изменяется валентность Fe. Г. Воробьев

7454. Фации и геохимия меловых руд в северных предгорьях Гарца. К о л ь б е (Fazies und Geochemie

der Kreideerze des nördlichen Harzvorlandes. K o l b e H.), Z. Dtsch. geol. Ges., 1957, **109**, № 1, 36—40 (нем.)

В данной области железные руды приурочены к 4 стратиграфич. отделам: лейасу (Гарцбург и Эхте), оксфорду (коралловые оолиты Гарлингероде), неокому (Зальцгиттер) и сантону (Ленгеде-Барбек, Бюлтен-Пайн). Общим для всех руд является осаждение в условиях плоского морского дна в дистальной области совместно с глинистыми железистыми осадками. Минералогич. состав неокомовых руд: лимонит, сидерит, кальцит, глауконит, мусковит, пирит, иллит, гематит, игольчатая железная руда и магнетит. Отмечаются следующие особенности химизма: связь высоких содержаний Fe с мощностями отложений, геохим. связь Fe и Si, увеличение кол-ва SiO_2 от нижнего готерива к апту, обратная зависимость Al_2O_3 и $CaO + MgO$, самостоятельное поведение Mn при определенном сродстве с Fe, совместное осаждение P и Fe (вследствие изобилия остатков организмов), присутствие V в кол-ве до 0,15% и Ti до 0,30% (последний в виде скрытнокристаллич. минер. форм), малая роль S (пирит и сульфаты) и As, переменные содержания хлоридов щелочей. Отмечается значение геохим. выводов для палеогеографии. Г. Воробьев

7455. Минералы титана в угленосных осадочных породах. Р е н г а р т е н Н. В., Тр. геол. ин-та. АН СССР, 1956, вып. 5, 125—134

Исследования некоторых песчаных пород продуктивной толщи Карагандинского бассейна показали наличие в них значительного кол-ва новообразований лейкоксена, анатаза и брукита. Они возникли главным образом в процессе разложения углистого в-ва, которое было, с одной стороны, источником титана (хим. анализы золы углей Карагандинской свиты дают содержание Ti в пределах 1,19—1,96%), а с другой,— создавало среду, благоприятную для выпадения Ti из р-ров. В. Кудряшова

7456. Рудный титаномагнетитовый горизонт в нижнекарбоновой осадочной толще Саякской мульды в Северо-Восточном Прибалхашье. Р у с а к о в М. П., Б у р д у к о в Г. П. Изв. АН КазССР. Сер. геол., 1957, вып. I (26), 46—55 (рез. каз.)

Приведены результаты геолого-разведочных работ на новом месторождении титаномагнетитов с описанием геологии, тектоники, вулканизма, попутных полезных ископаемых и подсчетом запасов. Руды представлены магнетитом, ильменитом, кварцем, полевыми шпатами, темноцветными минералами с примесью апатита, циркона, рутила, сфена и монацита. Средний состав руд высшей категории (в %): TiO_2 5,0, Fe 48,7, V_2O_5 0,35, P_2O_5 $\sim$1, Zn $\sim$0,2. В отдельных пробах спектральный анализ показал следы Pb. Общие геологич. запасы по категории C_2 до глубины 100 *м* оцениваются в 50—60 млн. *т* руды с 25—30 млн. *т* Fe и 2—3 млн. *т* TiO_2. Месторождение образовалось в результате прибрежно-морского размыва каледонских гипербазитовых и габброидных массивов, переотложения магнетита и ильменита в виде россыпи и последующего метаморфизма. Г. Воробьев

7457. Метаураноцирцит из Антрег (деп. Аверон). П ю л у (Méta-uranocircite d'Entraygues (Aveyron). P u l o u R.), Bull. Soc. franç. minéral. et cristallogr., 1957, **80**, № 1—3, 32—38 (франц.)

Метаураноцирцит $Ba(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, считавшийся редким во Франции, обнаружен в кол-вах, пригодных для эксплуатации. Он образует стяжения, приуроченные к влажным трещинам в сильно измененном порфировидном граните. Стяжения состоят из тонких пластинок, площадь которых достигает 1 *см*², а толщина 0,01—0,02 *мм*. Спайность по (001) и (100). Цвет желтый, блеск перламутровый. Твердость 2—3. Уд. в. 3,56. $N_g = 1{,}623$, $N_m = 1{,}622$, $N_p = 1{,}603$. Результаты хим. анализа (в %): UO_3 59,8, BaO 13,8, CaO 0,2, P_2O_5 12,0, H_2O 14,6, сумма 100,4. Обнаружены также следы Mg. Спектральный анализ подтвердил эти данные. Избыток UO_3 по сравнению с теоретич. составом можно объяснить присутствием аморфных гидроокисей U. Термич. анализом установлено, что обезвоживание минерала протекает в 3 стадии: 1) до 120° удаляется гигроскопич. влага и образуется 4-водный гидрат; 2) при 120—180° последний разлагается с образованием бигидрата; 3) в интервале 180—400° теряется вся вода. При погружении в воду минерал снова гидратируется до исходного состояния. Получена дебаеграмма. Обсуждаются вопросы генезиса, связанного, по-видимому, с переносом и переотложением U из рудной жилы. Присутствие Ba может быть объяснено селективной фильтрацией через глинистую оболочку стяжений. Л. Афанасьева

7458. Химико-петрографическое исследование измененных пород на контакте уголь — базальт в районе буроугольных копей Цехе Хиршберг у Гросальмероде в Гессене. Х е н ч е л ь, П ф е ф ф е р (Chemisch-petrographische Untersuchungen von Gesteinsveränderungen am Kontakt, Kohle — Basalt, im Bereich des Braunkohlenbergwerks Zeche Hirschberg bei Großalmerode in Hessen. H e n t s c h e l H a n s, P f e f f e r P a u l), Notizbl. Hessisch. Landesamtes Bodenforsch. Wiesbaden, 1957, **85**, 297—333 (нем.)

Базальтовые массы, внедрившиеся в бурые угли и сопровождающие их третичные отложения, обнаруживают послеконтактовые метаморфич. изменения, частично затрагивающие осадочную толщу. Произведено хим. и петрографич. изучение измененных пород и связанного с ними оруденения. По двум профилям выполнено 10 хим. анализов. Разложение базальтов протекало в две главные стадии. Первая стадия включает гидратацию темно-цветных минералов и последующее вытеснение их карбонатом железа. Во вторую стадию происходит вынос щел. земель, окислов Fe и щелочей, при относительном уменьшении кол-ва SiO_2, дальнейшем привносе H_2O и обогащении разрушенных пород Al_2O_3, TiO_2 и P_2O_5. Эти окислы дали начало каолиниту, гидроокислам алюминия и недиагностируемым высокодисперсным минералам Ti и P. Для второй стадии характерны также образование гипса и привнос свободной H_2SO_4. Л. Афанасьева

7459. Углехимические и углеаналитические исследования для целей классификации каменноугольных пластов. Г а л (Szénkémiai és szénanalitikai kutatások feketeköszéntelepeink minösitö vizsgálata céljaira. G á l E r n ö), Bányász. lapok, 1957, **12**, № 3, 179—190 (венг.)

7460. К вопросу о методах определения температуры нефтеобразования. А м о с о в Г. А., В а с с о е в и ч Н. Б., Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1957, вып. 105, 61—65

7461. О миграции нефти и формировании ее месторождений. К у д р я в ц е в Н. А. В сб.: Геол. и геохимия. 1(7). Л., Гостоптехиздат, 1957, 5—41

7462. О влиянии конседиментационной складчатости на процесс карбонатообразования. (Опыт структурно-фациального анализа). Статья 2. Связь доломитообразования с развитием антиклинальных структур. Х о л о д о в В. Н., К о м а р о в а Г. В., К о н д р а т ь е в а И. А., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1957, № 4, 33—42

Описан опыт применения структурно-фациального анализа при литологич. исследовании карбонатных отложений палеогена Ферганы. Устанавливается пространственная унаследованность диагенетич. доломитообразования от предшествующей стадии седиментации.

Приведены графики и диаграммы зависимости содержаний доломита, нерастворимого остатка и Al_2O_3 в разрезах, структуры карбонатных пород от хим. состава и содержания органич. углерода от степени доломитизации. Статью 1 см. РЖГеол, 1957, 9161. Г. Воробьев

7463. **Изучение карбонатных пород. III. Уксусная кислота для нерастворимых остатков. Голт, Уэйлер** (Studies of carbonate rocks III, acetic acid for insoluble residues. G a u l t H. R., W e i l e r K e n n e t h A.), Proc. Pennsylvania Acad. Sci., 1955, 29, 181—185 (англ.)

Изучалось действие уксусной к-ты на карбонатные породы. Материалом служили керны, состав которых был определен хим. и рентгено-структурными анализами. Порода, состоящая полностью из доломита, растворяется на 1,2% за 2,5 час и на 10% за 30 час. Порода, содержащая 4,5% доломита, растворяется на 60,5% в течение 2,5 час и на 80% в течение 30 час. Величина частиц оказывает меньшее влияние, чем минералогич. состав (содержание доломита). Путем сравнения растворимости карбонатных пород в уксусной и соляной к-тах можно оценить содержание доломита в породе. В. Красинцева

7464. **Новый метод исследования карбонатных пород с помощью органических красителей. Пиотровский** (O nouă metodă de cercetare a rocilor carbonatate cu ajutorul colorantilor organici. P i o t r o v s k i H. L.), An. Rom.-Sov. Ser. geol.-geogr., 1957, 11, № 2, 64—70 (рум.)

См. РЖХим, 1957, 18935.

7465. **Карбонатные конкреции в толще среднего карбона южного борта Днепровско-Донецкой впадины. Кучеренко М. Т.,** Научн. зап. Днепропетр. ун-т, 1957, 58, 29—38

Изучены конкреции из кровли и подошвы угольных пластов, а также аргиллитов и мелких алевролитов, залегающих под пластами известняков. Приведены результаты хим. и термич. анализов. Состав карбоната колеблется в широких пределах, отвечая в отдельных случаях сидериту, анкериту, олигониту и сидероплезиту. В качестве примесей присутствуют каолинит, бейделлит, кальцит, мусковит, хлорит и др. Устанавливается связь между формой конкреций, их составом и условиями осадконакопления. Г. Воробьев

7466. **Химико-минералогическая характеристика карбонатных пород среднего карбона западного продолжения Донбасса. Кучеренко М. Т., Ишкова Е. В.,** Научн. зап. Днепропетр. ун-т, 1957, 58, 39—51

Описаны следующие известняки: органогенные (водорослевые, водорослево-фораминиферовые и органогенно-обломочные), органогенно-хемогенные и хемогенные. Пределы хим. состава по данным 54 анализов (в %): Fe_2O_3 до 6,04, CaO 10,94—50,64, MgO 0,60—13,32, FeO 0,86—30,16, MnO 0,30—14,64, CO_2 18,70—42,68. Обсуждаются условия образования различных типов. Г. Воробьев

7467. **Сырьевые базы. I. Суперчану, Майеру** (Baza de materii prime. S u p e r c e a n u C., M a i e r u O.), Rev. chim., 1957, 8, № 4, 221—227 (рум.; рез. русск., нем.)

Изучен минералогич. состав аллювиальных отложений предкарпатской зоны Фагарашских гор. Описаны минералы: ильменит, циркон, рутил, титанит, магнетит, золото, хромит, апатит, дистен, силлиманит и гранаты. Хим. состав ильменита (в %): TiO_2 50—52,5, FeO 40—43, MgO 1—2, MnO 0,8—1,2, Al_2O_3 0,1—0,6, Fe_2O_3 2—6,4, V_2O_5 0,002—0,01. Хим. состав рутила (в %): TiO_2 95,02, FeO + Fe_2O_3 3,20, Mn 0,32, Sn 0,002—0,01, Nb 0,001—0,006. Хим. состав спессартина (в %): Mn 12,4, Ti 1,12, V 0,03, Al_2O_3 18,6, Fe 10,2, SiO_2 37,8 Произведены качеств. спектральные анализы. Полученные концентраты песков содержат 40% TiO_2 и 20% ZrO_2 и могут быть использованы как руды. Г. Воробьев

7468. **Минералогическая характеристика обломочных пород среднего карбона западного продолжения Донбасса. Танатар-Бараш З. И., Кучеренко М. Т., Хмарский Н. З.,** Научн. зап. Днепропетр. ун-т, 1957, 58, 13—28

Минералогический анализ установил, что источником питания названных образований являются граниты и гнейсы Приднестровья, свита C_2^5 Кривого Рога и породы нижнего карбона Днепровско-Донецкой впадины. Г. Воробьев

7469. **Ориентировочное измерение радиоактивности тяжелой фракции песков Верхней Влтавы. Пацал** (Orientační měření radioaktivity těžkých podílů z písků Horní Vltavy. P á c a l Z d e n ě k), Časop. mineral. a geol., 1957, 2, № 1, 41 — 45 (чешск.; рез. англ.)

С помощью Г.— М.-счетчика исследованы аллювиальные пески р. Влтавы между Желнавой и Чешским Крумловым. Разделение фракций производилось методом магнитной сепарации. Минералогич. состав породы (в %): плагиоклаз 49, кварц 20, биотит 18, амфибол 13, апатит 0,2, магнетит 0,1, титанит 0,04, циркон 0,02, ортит следы, монацит следы. Отмечено общее увеличение активности от крупной фракции (0,25—0,5 *мм*) к мелкой (0,05—0,1 *мм*). В порядке возрастания активности минералы располагаются следующим образом (в скобках содержание PbO в 10^{-4}%): кварц (5), плагиоклаз (15), биотит (32), магнетит (не опр.), амфибол (12), апатит (5), титанит (36), циркон (40), ортит (не опр.), монацит (не опр.). Средняя активность соответствует амфиболу; среднее содержание PbO $1{,}8\cdot10^{-3}$%. Спектроскопич. состав: главные Al, Ca, Fe, Mg, Si; второстепенные Na, P, Ti, B, K, Mn, As; следы Ag, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, Pb, Sn, V, Y, Yb, Zn, Zr. Автор считает, что показатель активности и присутствие некоторых из TR является определенным поисковым сигналом. Г. Воробьев

7470. **Цирконий в приморских песках Балтийского побережья ГДР. Пацал** (Cyrkon w piaskach nadmorskich Bałtyckiego wybrzeża NRD. P á c a l Z d e n ě k), Przegl. geol., 1957, 5, № 5, 237 (польск.)

Отмечается, что источниками получения Zr, имеющими промышленное значение, являются аллювиальные отложения. Получение тяжелых фракций, обогащенных Zr, производится механич. способом с помощью электромагнита, где Zr отделяется от магнетита, ильменита, граната и других минералов в виде цирконовых немагнитных фракций. Концентраты содержат от 55 до 60% ZrO_2. При этом получается: магнитный концентрат с Ti, ильменитовый с остатками магнетита и слабая электромагнитная фракция с преобладанием граната. Спектральный анализ тяжелых фракций показал, что исходное сырье состоит в основном из Si, Al, Ca, Ti, Zr, Mn, Mg, Fe с примесями V, Zn и следами Pb, Ag, Ba, Ce, Cr, Cu, W, Hf, V, Ga, Na, Sn, Th, Sc, Ni, Co, |B|; магнитная фракция состоит из Fe, Si, Al, Ti с примесями Mg, Ca, Mn и следами Zn, Pb, Ag, Be, Cr, Cu, Ga, Na, V, |B, Sn|; ильменитовая — из Fe, Ti, Si, Al с примесями Mg, V, Ca, Mn и следами Zn, Pb, Ag, Ce, Cu, Ga, Cr, Na, Ni, Sn | B, Y, Co |; цирконовая фракция состоит из Si, Ti, Zr, Al с примесями Ca, Mg, Zn, Y, V и следами Fe, Pb, Ag, Ce, Co, Cr, Hf, Cu, La, Mn, Na, Ni, P, Th, Sn |B|. Ч. Кроль

7471. **Тяжелые минералы балтских песков из Ананьевского и Котовского районов Одесской области. Савченко М. И.** (Важкі мінерали балтських пісків з Ананьївського та Котовського районів Одеської області. С а в ч е н к о М. І.), Праці Одеськ. ун-ту, Тр. Одесск. ун-та, 1957, 147, Сер.

геол. та геогр. н., Сер. геол. и геогр. н., № 4, 139—147 (укр.; рез. русск.)

Изученная парагенетич. ассоциация минералов указывает на происхождение песков за счет разрушения кристаллич. сланцев и гнейсов (гранат, ставролит, дистен, силлиманит), гранитов и мигматитов (циркон, гранат, апатит, турмалин, магнетит) и отчасти основных пород (титанит, ильменит, лейкоксен) в северо-западной части Украинского кристаллич. щита. Г. Воробьев

7472. **Карстово-делювиальный тип месторождений бокситов.** Бенеславский С. И., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 2, 391—393

7473. **Огнеупорные глины Бхаганвара, шт. Мадхья-Прадеш.** Тивари. Fire-clay of Bhaganwara, Madhya Pradesh. Tiwari B. D.), J. Scient. Res. Banaras Hindu Univ., 1955—1956, 6, № 2, 300—303 (англ.)

Геологическая и экономич. характеристика месторождения огнеупорных глин с приведением физ. свойств, хим. состава и минералогич. состава крупных фракций. Г. Воробьев

7474. **Исследование глин месторождения Столинские хутора.** Томилина Т. М., Гринштейн Х. Р., Сб. научн. работ. Н.-и. ин-т стройматериалов М-ва пром-сти строит. материалов БССР, 1957, вып. 5, 135—145

Изучены тугоплавкие глины Столинского района Брестской области. Применялись методы: механич. (10 проб), хим. (10 проб, в том числе 5 фракций <0,001 *мм*), дифференциальный термич. (5 проб), обезвоживания (5 проб), окрашивания (1 проба), кристаллооптич. (5 проб). Состав глин — гидрослюдистый, близкий к бейделлиту. По данным испытания всех проб из 10 шурфов и 700 скважин на пластичность, усадку и интервал спекания, глины рекомендованы для произ-ва керамич. изделий. Г. Воробьев

7475. **Инженерно-геологические свойства хвалынских шоколадных глин в связи с условиями их формирования.** Реутова Н. С., Тр. Лабор. гидрогеол. проблем. АН СССР, 1957, 15, 162—171

7476. **Об ассоциациях глинистых минералов юрских отложений северо-западной окраины Донбасса и смежных частей Днепровско-Донецкой впадины.** Русько Ю. О. (Про асоціації глинистих мінералів юрських відкладів північно-західної окраїни Донбасу та суміжних частин Дніпровсько-Донецької западини. Русько Ю. О.), Доповіді АН УРСР, 1957, № 3, 306—309 (укр.; рез. русск., англ.)

Краткое сообщение о проведенных исследованиях с применением методов: дифференциального термического, обезвоживания, рентгеновского, органич. красителей и химического. Глинистое в-во континентальных фаций состоит из каолинита, гидрослюды типа иллита и в меньшей степени — гидромусковита. В глинистом в-ве морских фаций содержатся иллит, частично монтмориллонитизированной, и в меньшей мере — каолинит. Предполагается, что процессы осадкообразования и диагенеза происходили в слабощел. среде при восстановительных условиях. Г. Воробьев

7477. **Дополнение к геологическому и минералогическому изучению некоторых залежей бретонских каолинов.** Никола (Contribution à l'étude géologique et minéralogique de quelques gisements de kaolin bretons. Nicolas J., Bull. Soc. franc. céram., 1957, № 34, Suppl., 251 p., ill.) (франц.)

7478. **Исследование новообразований гипса из поверхностных отложений степной зоны Европейской части СССР.** Добровольский В. В., Тр. Минералог. музея АН СССР, 1957, вып. 8, 140—145

Описаны новообразования гипса в зоне северных степей и лесостепья. Вмещающие породы: четвертичные суглинки, скифские и сыртовские глины (граница неогена и квартера?). Форма выделений — конкреции до 1 *дм* в диаметре, собранные из мелких кристаллов (от сотых долей до нескольких миллиметров). Ассоциирующие минералы: кальцит и эпсомит. Результаты хим. анализа (в %): H_2O 19,26, SO_3 41,79, CaO 28,76, FeO 0,41, MgO 0,35, MnO следы, Cl следы, нерастворимый остаток 8,80, сумма 99,37. Ф-ла (Ca, Mg, Fe) $O \cdot 1,023\ SO_3 \cdot 2,096\ H_2O$. Спектральный анализ дополнительно открыл: средние линии Si и Al, слабые Ti и Sr, очень слабые Na и Cu. Приведены оптич. константы. Образование гипса на глубине 2—3 *м* от поверхности, ниже карбонатных новообразований (псевдомицелия, белоглазки), указывает на его связь с нисходящими почвенными р-рами. Г. Воробьев

7479. **Краткие пояснения к новой почвенной карте [Китая].** Ма Жун-чжи (新編中國土壤圖的簡略說明. 馬溶之), 科學通報, Кэсюэ тунбао, Научн. вестн. Scientia, 1957, № 11, 336—338 (кит.)

7480. **Окислительно-восстановительные условия в субтропических почвах.** Юй Тянь-жэнь, Лин Юнь-сяо, Дин Чан-пу, Моу Жунь-шэн, Лю Чжи-гуан (我國亞熱帶土壤中的氧化還原狀況. 於天仁, 凌云霄, 丁昌璞, 牟潤生, 劉志光), 科學通報, Кэсюэ тунбао, Научн. вест. Scientia, 1957, № 11, 338—339 (кит.)

7481. **Фосфатные связи почвы и растения. IX. Растворимость фосфатов в кальциевых и «промежуточных» почвах.** Матсон, Альвсакер, Коутлер — Андерссон, Вахтрас. **X. Адсорбция фосфата почвами как функция концентрации.** Матсон, Барков. **XI. Амфотерность и связи по растворимости некоторых фосфатов железа и алюминия. XII. Заметки о солевом эффекте и эффекте разбавления в подзолистой почве Бреннальта.** Миллер. **XIII. PO_4, как осадитель Ca в катионообменных системах.** Матсон (Phosphate relationships of soil and plant. IX. Phosphate solubility in pedocal and «calaller» soils. Mattson Sante, Alvsaker Egil, Koulter — Andersson Elisabeth, Vahtras Kaarel. X. Phosphate adsorption by soils as a function of concentration. Mattson Sante, Barkoff Eugen. XI. The amphoteric behavior and solubility relationships of some iron and aluminum phosphates. XII. A note on salt and dilution effects in the Brännalt podzol soil. Miller R. B. XIII. PO_4 as a Ca precipitant in cation exchange systems. Mattson Sante), Kgl. lantbrukshögskol. ann, 1953, 20, 19—50, 71—79; 1954 (1955), 21, 161—175, 177—187, 1956, 22, 101—106 (англ.)

IX. Адсорбция PO_4^- на различных соединениях кальция ($CaCO_3$, $CaSiO_4$, гумат Ca) и почвах, промежуточных между кальциевыми и алюмо-железистыми, изучалась как функция pH в 0,1 н. р-рах Na_2SO_4 и KCl. Для $CaCO_3$ и $CaSiO_4$ получено два адсорбционных максимума, связанных с осаждением основного (высокие pH) и нейтр., слабокислого или слабоосновного (pH 7—8) фосфата Ca. Для промежуточных пород обнаружено два дополнительных максимума, связанных с осаждением фосфатов Al (pH 4) и Fe (pH 2). Рассмотрен вопрос о плоскостной и пространственной адсорбции фосфатов.

X. Показано, что при не очень больших конц-иях адсорбция PO_4 из 0,1 н. KCl за 18 час. некоторыми алюмо-железистыми почвами (подзолистые, бурые, латеритные) связана с конц-ией фосфата логарифмич. зависимостью.

XI. Исследована растворимость фосфатов Fe_2O_3-$(P_2O_5)_{0.924}$, $Al_2O_3(P_2O_5)_{0.980}$, $Fe_2O_3(P_2O_5)_{0.726}$, $Al_2O_3(P_2O_5)_{0.449}$ в зависимости от pH среды, при наличии солей в р-ре (NaCl и Na_2SO_4), твердой фазы и β-гумуса. По-

казано, что изоэлектрич. точки образующихся фосфатных колл. систем меняются в широких пределах pH при изменении состава их поверхностных слоев. При больших pH конц-ия фосфата во «внешнем» (I) р-ре повышается при установлении равновесного распределения Доннана. При меньших pH растворимость фосфата повышается в присутствии солей за счет анионного обмена. Показано, что основные различия в фосфатных связях алюмо-железистых и кальциевых почв объясняются не валентностью катионов, а положением амфотерных точек на шкале pH.

XII. При различных pH исследована адсорбция P_2O_5 образцами подзолистой почвы из р-ров,— водн. и с добавками $CaCl_2$. В 0,1 н. NaCl исследован эффект разбавления. Показано, что выше изоэлектрич. точки и в отсутствие свободной соли между «внутренним» (II) и «внешним» (I) фосфатом устанавливается распределение Доннана, причем I>II. При добавлении соли II и I уравниваются за счет уменьшения I. При разбавлении I вновь возрастает относительно II.

XIII. Рассмотрены колл. системы мин., растительного и животного происхождения, pH которых совпадает с pH осаждения Ca фосфатом. Часть VIII, Lantbrukshögskol, 1951, 18, 128—153. А. Чемоданов

7482. **Некоторые химические свойства новых почв бассейна Каука. Посада-Борреро** (Algunas propiedades quimicas de nueve suelos del valle del Cauca. Posada Borrero Alvaro), Acta agron. (Colombia), 1956, 6, № 3, 135—141 (исп.; рез. англ.)

Приведены результаты анализа 9 различных почв из бассейна реки Каука (Колумбия), включая красную почву из Центральных Кордильеров в окрестностях Пальмиры. Почвы богаты органич. в-вом (0,54—7,82%) и N (0,0335—0,4155%) при довольно постоянном соотношении C : N (8,66—14,13). По мере отдаления от реки возрастает pH почвы (5,1—8,5). Кол-во растворимых солей по электропроводности водн. вытяжки (1 : 2) соответствует $0—60 \cdot 10^{-5}$ *ом*. Высокая емкость поглощения. Карбонаты содержатся в кол-ве 1406,4—14296,0 *кг/га*. Н. Туркевич

7483. **Содержание микроэлементов — меди, цинка, кобальта и марганца — в некоторых почвах Латвийской ССР. Шарова А. С.**, Почвоведение, 1957, № 3, 19—31 (рез. англ.)

В перегнойных горизонтах почв определено валовое содержание Cu, Zn и Mn, а в щел. (0,1 н. NaOH) и кислотных (0,5 н. H_2SO_4) вытяжках также и Co. Приведены неполные результаты этих исследований. Валовое содержание составляет (в *г/кг*): Cu (11 обр.) 6,2—28,8, Zn (11 обр.) 25,0—56,0 Mn (7 обр.) 1650—5500. Наибольшее кол-во Co содержится в кислотных вытяжках и наименьшее — в щел. вытяжках из дерново-карбонатных почв. В сильноподзолистых суглинистых почвах наблюдается обратное явление. Остальные почвы занимают промежуточное положение по содержанию Co. Валовое содержание Mn в дерново-карбонатных и дерново-глеевых почвах значительно больше, чем в кислых подзолистых и дерново-карбонатных оподзоленных. В щел. вытяжку переходят только следы Mn. Отмечено, что в дерново-карбонатных почвах с увеличением выщелочности резко уменьшается содержание кислоторастворимого Mn. По валовому содержанию Cu первое место занимают дерново-глеевые почвы, затем — дерново-карбонатные на известняках. Наибольшее кол-во Cu извлечено кислотной вытяжкой из торфяно-болотных почв. Дерново-карбонатные, дерново-глеевые и верховые торфяные почвы более богаты цинком. При этом кол-во Zn увеличивается от почв, развитых на доломитизированных известняках, к почвам на карбонатных суглинках. В заключение приводится пропись дитизонового метода определения Cu и Zn в вытяжках с применением при титровании «чувствительно смешанной окраски». Г. В.

7484. **Измерение радиоактивности двадцати почв Нью-Джерси. Тот, Лейден** (Measure radioactivity of twenty New Jersey soils. Toth S. J., Leyden R. F.), New Jersey Agric., 1956, 38, № 5, 12—13, 16 (англ.)

С помощью чувствительного счетчика исследованы образцы, собранные в 1946 г. Величины естественной радиоактивности (распад/мин. на 1 *г* воздушно-сухого образца) в поверхностном горизонте северной части штата лежат в пределах 2,4—5,9, в глубинном 1,9—6,6; в южной части (соответственно) 0,4—4,7; 1,0—3,8. Средние величины общего содержания K_2O в поверхностном горизонте равны: для севера 2,21%, для юга — 1,02%. Радиоактивность связана с содержанием K_2O и зависит от характера выветривания и степени измененности минералов в почве. Следы радиоактивных элементов, обнаруженные в этих образцах, не могут отрицательно влиять на развитие растений, животных и здоровье людей в штате. Р. Хмельницкий

7485. **Определение фосфорной кислоты в профилях лёссов и почв Южной Баварии. Коль** (Phosphorsäureuntersuchungen an Profilen aus Lößen und deren Böden aus Südbayern. Kohl F.), Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 1956, 75, № 2, 114—131 (нем.)

Определено содержание P_2O_5 в 36 профилях. Каждый профиль исследован по 1—8 горизонтам на глубине 0—200 *см*, в одном случае — свыше 345 *см*. Общее содержание P_2O_5 лежит в пределах 70—194 *мг* на 100 *г* почвы и не зависит от глубины. Устанавливается связь между максим. содержанием и составом материнских пород и, в отдельных случаях, с деятельностью человека. А. Фуфаев

7486. **О возможных причинах вертикальной гидрохимической зональности артезианских вод. Самойлов О. Я., Соколов Д. С.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 3, 257—262

В целях разъяснения наблюдаемой в значительном большинстве артезианских бассейнов так называемой вертикальной гидрохим. зональности рассмотрены физ-хим. закономерности водн. р-ров в природных условиях. Указано, что на общее движение артезианских вод оказывают влияние дополнительные потоки в связи с тепловым и поступательным движением ионов и молекул в условиях медленного движения артезианских вод, сопровождающихся постепенным увеличением давления. С этими потоками связано нарастание минерализации подземных вод с глубиной и смена гидрокарбонатных вод сульфатными, а затем хлоридными. М. Яншина

7487. **По поводу статьи А. А. Алексеева «Фтор в акратотермах». Посохов Е. В.** (A propos of A. Alexeev' paper «Fluorine in acratotherms» (Geochemistry, № 4, 1956. Posokhov E. V.), Геохимия, 1957, № 4, 346—347

Сравнивая Пиринейские термы с термами Северного Тянь-Шаня, отрицается ювенильное происхождение повышенных кол-в F в тех и других, оно объясняется повышенным содержанием F в породах и большей растворимостью F-минералов в щел. водах. См. РЖХим, 1957, 57358. М. Яншина

7488. **К вопросу о боре в подземных водах Крыма. Альбов С. В.** Геохимия, 1957, № 1, 80—83 (рез. англ.)

Крупные конц-ии B на Керченском п-ове приурочены к углекислым (с Li) гидротермальным источникам и сопкам, выделяющим много CO_2. Наибольшее содержание B_2O_3 имеют источники (в *мг/л*): Султановский 2780, Сент-Эли 849—1504, Каялы — Сарт 1400 и выделениях Булганакских сопок 1180. На остальных

участках Крыма содержание В в подземных водах незначительно (0,03—60 *мг/л*) и обусловлено выщелачиванием морских осадочных пород. Приведено 24 анализа на В, из них 5 по литературным данным. Т. Ионас

7489. **К геохимии природных вод Прибалканского района юго-западного Туркменистана.** Граждан П. Е., Изв. АН ТуркмССР, 1957, № 2, 50—55

Воды Прибалханской депрессии связаны с плиоценовыми четвертичными отложениями. Морские плиоценовые и четвертичные отложения характеризуются высоким засолением Cl — Na-типа. Установлено 6 генетич. типов вод. 1. Грунтовые воды Cl — Na-типа, связанные с континентальными четвертичными отложениями с минерализацией 1—5 *г/л*, pH 7,7—8,87. 2. Грунтовые воды, связанные с морскими четвертичными отложениями; минерализация 5—80 *г/л*. Основными компонентами минерализации являются: Na, Cl, Ca, Mg, причем Cl>Na; pH 7,4—8,1. 3. Пластовые воды, приуроченные к песчано-глинистым породам плиоцена. Минерализация их 64—295 *г/л* преимущественно за счет хлоридов Na, Ca, Mg; имеется большое кол-во окисных соединений Fe; pH 5,6—5,92. Нефтяные воды с содержанием $CaCl_2$, $MgCl_2$, $SrCl_2$, B, Br, J и др. 4. Минерализованные Cl — Ca-воды. Минерализация их 10—50 *г/л*. В химизме воды решающая роль принадлежит хлоридам K и Na (до 94%), имеется большое кол-во B, Br и J. 5. Пресные и слабоминерализованные SO_4— Na-, SO_4— Ca- и HCO_3— Na-воды меловых и юрских отложений. Минерализация их 0,5—10 *г/л*, pH 7,2—7,9. 6. Поверхностные щел.-зем. рассолы новокаспийских отложений с минерализацией 300 *г/л*. Здесь Cl соединяется с Na, а избыток его — с Mg и Ca. В некоторых источниках присутствуют: H_2S, Fe, Sr, Mn, Cu, Ni, Co и B. Ч. Кроль

7490. **К гидрохимии палеогена внутренних Карпат, Магурской и внешней флишевых зон на территории северо-восточной Словакии.** Юранек Йиржи (Příspěvek k hydrogeochemii vnitro karpatskeho paleogenu, magurského a vnějšího flyšového pásma n území severovýchodního Slovenska. Juránek Jiří), Geol. práce, SAV, 1956, № 43, 141—197 (чешск.; рез. русск., нем.)

Приводится описание восстановительно-окислительных свойств, солевого и газового состава минер. вод на территории, простирающейся к востоку от Высоких Татр до Чехословацко-Советской границы. На основании полученных данных выделяются гидрохим. зоны и определяется их связь с месторождениями полезных ископаемых, в частности с месторождениями нефти и газа. Установлено, что минер. состав и генезис источников находятся в непосредственной связи с геологич. и тектонич. строением описываемой области. К. Богородицкий

7491. **Условия формирования и химизм грунтовых вод на территории Припятьского Полесья.** Маккавеев А. А., Сов. геология, сб. 56, 1956, 21—28

По данным 300 анализов вод Припятьского Полесья, грунтовые воды с минерализацией до 700 *мг/л* могут быть сведены к 5 типам (в убывающем порядке компонентов в *мг-экв.* %): 1) HCO_3— Ca; 2) HCO_3— Cl — Ca; 3) Cl — HCO_3— Ca; 4) Cl — SO_4— Ca; 5) Cl — Ca. Установлено отклонение от гидрохим. зональности для глубоких подземных вод, что объясняется: 1) подтоком глубоких подземных вод по зонам тектонич. нарушений; 2) десульфированием в результате биохим. процессов в болотных иловых отложениях; 3) неравномерностью и замедленностью стока грунтовых вод и 4) сильным испарением грунтовых вод в пределах заторфованных болотных массивов. На пониженных заболоченных участках сток грунтовых вод отсутствует, и в меженный период воды расходуются в основном на испарение, в результате чего создаются условия континентального засоления и повышенной минерализации грунтовых вод Cl — SO_4— Ca- или Cl — Ca-типа. Ч. Кроль

7492. **Предварительное сообщение о запасах соленых вод Соединенных Штатов.** Кригер, Хатчетт, Пул (Preliminary survey of the saline-water resources of the United States. Krieger R. A., Hatchett J. L., Poole J. L.), Geol. Surv. Water-Supply Paper, 1957, № 1374, iv, 172 pp., ill., maps) (англ.)

7493. **Влияние минерализации пластовых вод на результаты нейтронного гаммакароттажа.** Коржев А. А., Развед. и промысл. геофиз., 1957, вып. 19, 51—54

7494. **Классификация и химический анализ минеральной воды из скважины «Si» в Либверде.** Коброва (Klasifikace a chemicky rozbor minerální vody ze sondy «Si» v Libverdě. Kobrová Milena), Fysiatr. věst., 1957, 35, № 3, 160—161 (чешск.)

Краткая информация о свойствах и составе воды из скважины глубиной 65 *м*. Дебит 43 тыс. *л*. Т-ра 10°. Плотность (при 20°) 1,0013. Р-ция слабокислая, pH 5,8. Состав (в *мг/л*): Li следы, Na 53,37, K 13,27, Mg 90,96, Ca 130,2, Sr 1,419, Mn 0,049, Fe 28,34, сумма катионов 317,6; Cl 8,78, SO_4 10,38, HPO_4 0,483, $HAsO_4$ 0,625, HCO_3 1050, сумма анионов 1070, H_2SiO_3 92,23. Г. Воробьев

7495. **Современное состояние гидроминеральной базы курорта Цхалтубо.** Кепуладзе И. Н., Сб. тр. Цхалтубск. фил. Н.-и. ин-та курортол. и физиотерапии, 1956, 1-2, 29—35

Дается физ.-хим. характеристика минер. источников Цхалтубо, хим. состав которых почти одинаков. В незначительном кол-ве имеются Cd, Li, Br, B и J. Газовая фаза воды содержит (в об.%): N 96,5; CO_2 2,2—2,3, благородные газы 1,2. Бальнеологич. ф-ла воды: $M_{0,75}[SO_4^{2-}41HCO_3^{-}34Cl^{-}26/Ca^{2+}55Mg^{2+}25(Na^{+}+K^{+})22]$ T34,8° N_2·96,0% Rn 5 ед. махе. Радиоактивность обусловливается растворением в воде радона в кол-ве 3—6 ед. махе и в некоторых выходах достигает 100—150 ед. махе. Ч. Кроль

7496. **Химический состав атмосферных осадков Северного Тянь-Шаня.** Денисов Ц. В., Докл. АН СССР, 1956, 110, № 5, 842—843

Изучены атмосферные осадки в районе Фрунзе в течение полного гидрологич. года с 10 октября 1952 г. по 1 октября 1953 г. Общая минерализация в *мг/л* в октябре 65; в осенне-зимний период 27,8, возрастает в феврале-марте, оставаясь постоянной до июля, и к концу гидрологич. года наблюдается ее уменьшение. Для гидрокарбонатов Ca и Na наблюдается подобное же изменение конц-ий. Соотношение катионов и анионов за весь период остается постоянным: Ca>Na>Mg; HCO_3>SO_4>Cl. Средняя минерализация дождевой воды за ряд лет (*мг/л*) составляет: 53,2 (K 0,8; Na 2,9; Ca 9,1; Mg 1,0; HCO 25,3; Cl 3,1; SO_4 8,3; SiO_2 2,7); для снега 45,9 (K 1,3;3Na 3,1; Ca 7,8; Mg 0,9; HCO_3 19,7; Cl 4,0; SO_4 9,0; SiO_2 2,5). Величина минерализации атмосферных вод часто достигает 80% от общей минерализации многих подземных и поверхностных вод. Ч. Кроль

7497. **Концентрирование морской воды.** Имадзу, Харада, Асихара (海水濃縮率の測定. 今津崇, 原田武夫, 芦原恒夫), 日本鹽學會誌, Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt Sci., Japan, 1955, 9, № 4 28—39 (японск.; рез. англ.)

Испаряли до точки кипения навеску морской воды и взвешивали. Определяли плотность, хлорность и фактор концентрирования *n*-(вес морской воды)/(вес рассола + вес осадка). Рассчитывали массу и объем рассола, испарившейся воды и высадившийся NaCl. Данные представлены таблицами и графиками. М. Янишина

7498. **Удельная щелочность.** **Коцы** (The specific alkalinity. Koczy F. F.), Deep-Sea Res., 1956, 3, № 4, 279—288 (англ.)

Изучение распределения уд. щелочности (УЩ) щел./Cl в водах Атлантического (Атл.), Индийского (Инд.) и Тихого (Тих.) океанов производилось Шведской глубоководной морской экспедицией. Величины УЩ отражают циркуляцию и биологич. процессы, происходящие в водн. толще. Основными факторами, определяющими величину УЩ, являются кол-во CO_2 и поглощение $CaCO_3$ организмами, обладающими известковыми скелетами. Автор приводит зависимости УЩ от т-ры содержания O_2, а также изменения УЩ с глубиной в трех океанах. Предел изменений УЩ 0,119—0,130; средняя величина УЩ всех водн. масс 0,126. Поверхностные воды в экваториальных р-рах имеют низкую УЩ (0,119), также воды Красного моря (0,111—0,119), а воды, выходящие из Средиземного моря, имеют высокую УЩ, связанную с низкой продуктивностью этого района, также и в сев. части Инд. океана 0,123—0,129. В полярных и субполярных поверхностных водах УЩ высокая, как и в глубинных водах. В глубинных водах максим. УЩ в Тих. океане 0,128—0,129 на глубинах 2000—4000 *м*, соответственно в Инд. 127—0,128; в Атл. в северной части 0,124, в южной 0,126. О. Шишкина

7499. **О распространении растворенного кислорода в Тихом океане. 3. Диаграммы $\sigma_t \sim O_2$ в Южной части Тихого океана и резюме.** **Кавамото** (太平洋における溶存酸素の分布について. 其の 3: 南太平洋各海域の $\sigma_t \sim O_2$ diagram 及び總括. 川本疆雄), 海と空, Уми то сора, J. Marine Meteorol. Soc., 1957, 33, № 1—2, 28—33 (японск.; рез. англ.)

Установлена зависимость между условной плотностью морской воды (σ_t) и содержанием растворенного кислорода (O_2), особенно тщательно для водн. масс южной части Тихого океана с помощью диаграмм $\sigma_t \sim O_2$. Установлено, что в южной части Тихого океана содержание O_2 уменьшается к северу и востоку. В глубоких слоях установлена довольно однородная масса воды от южной части Тихого океана да его северной части, в этих слоях содержание O_2 также уменьшается в северном направлении. Слой с миним. содержанием O_2 находится несколько ниже слоя со значительными колебаниями σ_t — около σ_t 26,8 и 27,3. Для всего Тихого океана приведены карты содержания O_2 на изопикнич. поверхностях, т. е. на поверхностях одинаковой условной плотности σ_t = 25, 25,5, 26, 26,5, 27, 27,5, а также приблизительная глубина изопикнич. поверхности 27; на основании этих данных рассмотрен вопрос об общей циркуляции вод в северной и южной частях Тихого океана. Л. Левин

7500. **Полевой метод определения U в природных водах. Полуколичественный метод для использования в гидрогеохимических изысканиях.** **Уорд, Марранзино** (Field determination of uranium in natural waters. Contributions to geochemistry. A semiquantitative method for use in hydrogeochemical prospecting. Ward F. N., Marranzino A. P.), Geol. Surv. Bull., 1957, № 1036-J, IV, 181—192 (англ.)

В полевых условиях U выделяется из воды фосфатом, отфильтровывается через бумажную массу, сжигается и определяется с ферроцианидом натрия: к 500 *мл* природной воды прибавляют 2 *мл* конц. HNO_3, затем конц. NH_4OH по каплям до pH 2,5, после чего прибавляют фосфат натрия (2-замещенный, 12-водн. насыщ. р-р) до pH 5,9—6,1. Если образуется при этом осадок, то прибавляют комплексон III, 5%-ный водн. р-р по каплям при помешивании до растворения осадка, и титруют р-р по каплям сначала фосфатом и затем комплексоном III до pH 5,9—6,1 и фильтруют через бумажную массу в спец. аппарате. Осадок U вместе с бумажной массой помещают в тигель, прибавляют 4—5 *мл* конц. HNO_3, подсушивают, озоляют, прокаливают до белого цвета 3 раза. Остывший осадок растворяют в 0,2 *мл* $Al(NO_3)_2$ (80 *г* $Al(NO_3)_2$ в смеси 25 *мл* конц. HNO_3 и 75 *мл* воды) при нагревании 20 сек. и медленно охлаждают. Помещают 0,02 *мл* теплого р-ра на хроматографич. бумагу и кладут в эксикатор на 30 мин. Помещают в р-ритель, к 30 *мл* этилацетата прибавляют 6 *мл* конц. HNO_3 и 0,5 *мл* воды, перемешивают до получения прозрачного р-ра, смесь должна быть использована тут же для 4—5 хроматограмм, затем высушивают, обрабатывают ферроцианидом Na (5%-ный водн. р-р) и сравнивают со стандартными полосами, пропитанными стандартным р-ром U. Стандартный р-р содержит 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,5; 3,0 и 6 γ U. Хроматографич. бумага пропитывается этим р-ром и сушится 30 мин. в эксикаторе. Затем хроматограммы сравниваются. Метод проверялся на 3 образцах. Сравнение результатов полевого метода с результатами, полученными в лаборатории, показало следующее (в γ U) : 0,5<2, 1,5<2; 2,6—2; 2,8—2; 5,9—6; 15—10; 27—25; 60,85—60,75. Ч. Кроль

7501 К. **Окисление и выветривание метеоритов.** **Бадхью** (The oxidation and weathering of meteorites. Buddhue John Davis. Albuquerque, Univ. N. M. Press, 1956, 169 pp., ill., l. 75 doll.) (англ.)

7502 К. **Современные методы минералогического исследования горных пород, руд и минералов.** Ред. **Рожкова Е. В.** М., Госгеолтехиздат, 1957, 264 стр., илл., 12 р. 5 к.

7503 Д. **Минералогия гранитоидов осницкого комплекса Волыни.** **Матковский О. И.** Автореф. дис. канд. геол.-минералог. н., Львовск. ун-т, Львов, 1957

См. также: Физ. и хим. методы анализа минералов 7034, 7053, 7593, 7641, 7647. Радиоактивность 7099. Структура, состав и св-ва минералов 7014. Состав и св-ва руд, почв, пород и природных вод 7022, 7083, 7104, 7567, 7588, 7591, 7623, 7626, 7640. Распределение элементов в природных объектах 2776Бх, 2796Бх. Микроэлементы и минералы в живых организмах 2802Бх. Синтез минералов 7012, 7013, 7077, 7079, 8683

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. И. Бусев*

7504. **Проблемы аналитической химии в работах советских химиков.** **Бэркэнеску, Мэчелару** (Problemele chimiei analitice, preocupare permanentă a chimiştilor sovietici. Bărcănescu Virgil, Măcelaru Ani), An. Rom-Sov. Ser. chim., 1957, 11, № 2, 43—61 (рум.)

Обзор опубликованных в СССР в последние годы научных работ в области аналитич. химии, относящихся главным образом к аналитич. классификации, к проблемам чувствительности и специфичности хим. р-ций,

разделению элементов и к вопросу о точности и быстроте анализа. Б. Маноле

7505. **Деятельность аналитической комиссии Комитета химических наук Польской академии наук.** Гулягицкий (Prace Komisji Analitycznej Komitetu Nauk Chemicznych PAN. Hulanicki A.), Chem. anal., 1956, 1, № 2-3, 220—223 (польск.)

7506. **Очерк современных методов химического анализа. 2-я серия.** Шатлю (Aperçu des méthodes modernes d'analyse chimique. 2e série. Chatelus G.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1957, 12, № 5, 599—626 (франц.)

Обзор. Библ. 540 назв., начало см. РЖХим, 1955, 9620. М. Иванютин

7507. **Об основах качественного анализа.** Кикути (質量分析の概略について. 菊地四城), 秋田化學技術協會誌, Акита кагаку гидзюцу кёкайси, 1957, № 9, 67—71 (японск.)

7508. **Метод количественного анализа по удельному весу и его применение.** Хагивара (比重法とその應用. 荻原孝夫), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1957, 13, № 6, 409—414 (японск.)

7509. **Исследование механизма соосаждения катионов с сульфидами при помощи радиоактивных изотопов.** Руднев Н. А., Мазур А. А. Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 4, 433—442 (рез. англ.)

Изучалась роль поверхности осадка и процессов кристаллизации при осаждении Ga^{3+}, In^{3+} и Tl^{+} с сульфидами. Микрофотографии и опыты по сорбции нейтр. красного осадками HgS, CuS и CdS показали, что эффективная сорбирующая поверхность сульфидов при старении может уменьшаться (CuS), увеличиваться (HgS) или оставаться неизменной (CdS). Электронограммы сульфидов свидетельствуют о том, что старение сопровождается либо увеличением (CuS, CdS), либо уменьшением (HgS) размеров кристаллов. Частицы CdS, видимые под электронным микроскопом, являются агрегатом более мелких частиц, растущих при перекристаллизации, размеры агрегатов во времени не меняются. Показано, что соосаждение Ga^{3+} и In^{3+} с CuS и CdS и очистка HgS от Ga^{3+} и Tl^{+} связаны с кристаллизацией и не зависят от размеров эффективной поверхности осадков. В. Типцова

7510. **Изучение соосаждения оксалатов церия и свинца.** Киргинцев П. Н., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1672—1676

Церий с PbC_2O_4 образует аномальные смешанные кристаллы. Нижняя граница смешиваемости отсутствует. Ионы Pb^{2+} препятствуют снятию пересыщения оксалата Се. Радиоцерий в присутствии ионов $C_2O_4^{2-}$ дает коллоиды. Резюме автора

7511. **Ферроцианиды галлия и их аналитическое значение.** Тананаев И. В., Баусова Н. В., Химия редких элементов, вып. 3, 1957, 41—56

Изучены методами растворимости, светопоглощения, э. д. с. и электропроводности системы $GaCl_3$—$M_4[Fe(CN)_6]$—H_2O, где M—Li, Na и K. Установлено, что до соотношения $M_4[Fe(CN)_6] : GaCl_3$, равного 0,75, в исходной смеси во всех системах образуется нормальный ферроцианид галлия $Ga_4[Fe(CN)_6]_3$. При избытке $M_4[Fe(CN)_6]$ сверх указанного кол-ва р-ции усложняются по мере перехода от Li к K. В случае $GaCl_3$ и $Li_4[Fe(CN)_6]$ дополнительного взаимодействия между осадком и $Li_4[Fe(CN)_6]_2$ не происходит; в случае $Na_4[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$, установлено образование смешанных солей $NaGa[Fe(CN)_6]$ и $KGa[Fe(CN)_6]$, первая из которых разлагается водой, вторая, более прочная, растворима конгруэнтно. Разработаны новые способы определения Ga: потенциометрич. (при помощи $Na_4[Fe(CN)_6]$), амперометрич. и гетерометрич. Показано, что первые 2 метода могут быть рекомендованы для определения малых кол-в Ga в присутствии больших кол-в Al. М. Иванютин

7512. **Индуцированная реакция в аналитической химии.** Дань Жо (分析化學中的誘導反應. 丹若), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 8, 368—370 (кит.)

7513. **Статистика и небольшие ряды результатов измерений.** Нильсон (Statistik og små serier måleresultater. Nielsen Arved), Kemisk, 1956, 37, № 11, 91—96, 98 (датск.)

Рассмотрение графич. способа изображения и оценки результатов хим. анализа по методу Блисса и по методу Ипсена и Ернеса. М. Тойкка

7514. **Применение постадийных испытаний в проблемах контрольных лабораторий.** Маттиас (Use of subsampling in control laboratory problems. Matthias R. H.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 7, 1046—1048 (англ.)

Показана возможность применения статистич. метода (СМ) для решения вопроса, на которую из стадий многоступенчатого аналитич. метода ложится основная часть ошибки. Применение предложенного СМ к исследованию многоступенчатого определения вязкости полимерных материалов (дающего ошибку ±4%, не удовлетворяющую требованиям контроля) позволило определить ту из стадий, которая ответственна за основную часть ошибки. Вследствие этого вместо выполнения большого числа анализов, необходимых для получения из них более точного среднего значения, улучшена стадия, за счет которой возникала ошибка. А. Немодрук

7515. **Развитие объемного анализа.** Ван Бао-цзюнь (容量分析的進展. 汪葆濬), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 8, 347, 348—351 (кит.)

7516. **Полуавтоматическое вычитание кривых титрования. Подвижное приспособление для графического нанесения кривых.** Стивенс, Дагган Semiautomatic subtraction of titration curves. Versatile curve-plotting device. Stevens Vincent L., Duggan Edward L.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 7, 1073—1075 (англ.)

Описано полуавтоматич. устройство для графич. нанесения в виде кривых результатов титрования, а также для нанесения на график результирующих кривых (кривая рабочего опыта минус кривая холостого титрования). Предложенная система способна суммировать, вычитать, делить и умножать. Возможно также применение дополнительных карт для представления результатов титрования в логарифмич. величинах. А. Немодрук

7517. **Приложение интерферометрии к титриметрическому анализу. I.** Бурриель-Марти, Клавер-Алиод (Sobre las volumetrias interferométricas y sus aplicaciones. I. Burriel Marti F., Claver Aliod M.), Inform. quim. anal., 1956, 10, № 2, 39—49 (исп.)

Описано применение интерферометра для определения точки эквивалентности при титриметрич. определении методом осаждения Cl^- и J^- р-ром $AgNO_3$ при конц-ии от 10^{-2} до 10^{-6} н. Подробно описывается юстировка прибора и методика определения, отличающаяся большой чувствительностью. Метод успешно применен к определению NaCl в почвах. Основным условием воспроизводимости результатов является строгое постоянство питающего тока в течение определения, поэтому рекомендуется силовой трансформатор заменить аккумуляторной батареей. В. Щекин

7518. **Эозин в качестве индикатора нейтрализации в гетерогенной фазе.** Сьерра, Санчес-Перреньо (La eosina como indicador de neutralización en fase heterogenea. Sierra F., Sánchez-

Pedreno M. C.), An. Real soc. esp. fis. y quím., 1957, 53, № 6, 429—440 (исп.; рез. англ.)

Рассмотрен механизм цветного перехода эозина (Э) при применении его в качестве адсорбционного индикатора в аргентометрии с точки зрения предложенной авторами общей теории нейтр-ции. Согласно этой теории цветной переход индикатора зависит от кислотной силы (КС) по Льюису поверхности осадка. Величина КС в свою очередь зависит от основности анионов, адсорбированных поверхностью осадка. Показано, что основной характер анионов уменьшается в ряду $Cl^- > Br^- > J^-$. Цветной переход индикатора на поверхности осадка объясняется тем, что адсорбированные осадком анионы (Cl^-, Br^-, J^-, SCN^-) поляризуют молекулу индикатора, оттягивая от нее принадлежащий ей ион H^+, вследствие чего индикатор приобретает окраску, характерную для его аниона. Показано, что этот индикаторный переход окраски на поверхности осадка находится в зависимости от значения pH гомог. фазы. В соответствии с развиваемой теорией Э успешно применен в качестве индикатора в аргентометрич. титровании хлоридов (для конц-ий 0,1—0,01 н.). Ошибка определения <0,55%. Осуществлено также обратное титрование Ag с помощью 0,1 н. р-ров KCl, KBr, KJ и KSCN. Ошибка определения не превышает 0,36, 0,55, 0,23 и 0,55% соответственно. А. Немодрук

7519. **Титрование сильной трехосновной кислоты сильным трехкислотным основанием. Ясельскис, Дил** (A titration of a strong tribasic acid with a strong triacidic base. Jaselskis Bruno, Diehl Harvey), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 3, 274—275 (англ.; рез. нем., франц.)

Гексамминкобальтигидроксид $[Co(NH_3)_6](OH)_3$ (I) и триэтилендиаминкобальтигидроксид $[Co(en)_3](OH)_3$ (II) получены пропусканием р-ров $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ и $[Co(en)_3]Cl_3$ через колонки, заполненные сильно основной ионообменной смолой (ИС) (амберлит IR — 410 в OH-форме). При потенциометрич. титровании (ПТ) их соляной к-той найдено, что все три OH-группы как I, так и II являются сильно основными. ПТ к-ты $H_3[Co(CN)_6]$, полученной пропусканием р-ра гексацианокобальтиата калия через ионообменную колонку, наполненную ИС (амберлит IR — 120 в H-форме), р-рами KOH показало, что все три водородные атомы являются сильно кислотными. При ПТ р-ров III р-рами I и II получены кривые, характерные для титрования сильных к-т сильными основаниями. Предполагается, что это первый случай титрования сильной 3-основной к-ты сильным трехкислотным основанием.

А. Немодрук

7520. **Раздельное титрование смесей кислот в ацетоне. Фриц, Ямамура** (Differentiating titration of acid mixtures in acetone. Fritz James S., Yamamura Stanley S.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 7, 1079—1084 (англ.)

Изучено потенциометрич. титрование различных органич. к-т (фенолов, карбоновых к-т, енолов, имидов, сульфонамидов) в ацетоне (I) с помощью триэтил-*н*-бутиламмония (II). От $4\cdot10^{-4}$ до $8\cdot10^{-4}$ *экв* к-т или их смесей растворялись в 40 *мл* I и титровались 0,1 н. р-ром II в смеси метанола с бензолом. Водн. р-р KCl в каломельном электроде заменен спирт. р-ром KCl; этим устранена диффузия некоторого кол-ва воды в процессе титрования и повышен предельный отрицательный потенциал от —0,650 *в* до —0,850 *в*. Определено влияние на силу к-т различных заместителей (NO_2, CN, CHO, Cl, Br, COR, C_6H_5, NO, CO), их кол-ва и положения. Показано, что образование H-связи приводит к уменьшению силы к-т. Установлено, что раздельное титрование различных к-т в их смеси возможно, если потенциалы начала перегиба кривых титрования отличаются на ≥0,100 *в*. А. Немодрук

7521. **Оксидиметрические титрования в щелочной среде. Бичкеи** (Oxydimetrische Titrationen in alkalischen Lösungen. Bitskei J.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 10, № 4, 313—326 (нем.; рез. русск., англ.)

Бразилин (красящее в-во пернамбукового дерева) имеет свойства индикатора кислотности — основности и общего оксидиметрич. индикатора. Описано приготовление и свойства бразилина, каталитич. действие KJ, определение содержания As_2O_3, Sb(3+), оксидиметрич. определение $Na_2S_2O_3$ непрямым и прямым способами, определение $KHSO_3$, KCN, $K_2S_2O_5$ способом прямого титрования, определение KSCN, K_2S. Одновременное применение бразилина в качестве индикатора и KJ в качестве катализатора дает при комнатной т-ре и только при pH р-ра >10,5 точные результаты определения конечной точки окислительных титрований; однако в отдельных случаях, при сдвиге конечной точки, результаты определения могут быть неверными. В щел. среде определено содержание AsO_3^{3-}, SbO_3^{3-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}, CN^-, SCN^- и S^{2-} в р-ре при помощи 0,1 н. NaOCl. В качестве оксидиметрич. индикаторов при 50° в щел. р-ре можно применять, кроме бразилина, также такие естественные красящие в-ва, как карминовая к-та и санталин. Б. Шемякин

7522. **Кондуктометрическое изучение окислительно-восстановительной реакции между тиосульфатом натрия и йодом. II. Чаушеску** (II. Studiul conductometric al reactiei de oxidoreducere thiosulfat de sodiu — iod. Ceausescu D.), Studii si cercetări ştiinţ. Acad. RPR. Baza Timişoara. Ser. ştiinţe chim., 1956, 3, № 1-2, 93—96 (рум.; рез. русск., франц.)

При кондуктометрич. исследовании р-ции $2S_2O_3^{2-} + J_2^- = 2J_2^- + S_4O_6^{2-}$ установлено, что первая ветвь кривой титрования обнаруживает больший подъем электропроводности, чем вторая. Этот ход кривой автор объясняет возможностью диссоциации мало подвижных анионов J^- с образованием более подвижных анионов J^-. Ввиду недостаточной четкости перелома кривой автор не рекомендует использовать описанный кондуктометрич. метод для целей колич. анализа. Сообщение I см. РЖХим, 1958, 7625. Н. Полянский

7523. **Комплексометрические титриметрические методы в заводских лабораториях. Борхерт** (Die komplexometrische Maßanalyse im Betriebslaboratorium. Borchert O.), Fertigungstechnik, 1957, 7, № 8, 389—391 (нем.)

Обзор. Библ. 10 назв. М. Иванютин

7524. **Ксиленовый оранжевый — новый индикатор для комплексометрического титрования. Кербль, Пршибил** (Xylenol orange: new indicator for the EDTA titration. Körbl J., Přibil R.), Chemist Analyst, 1956, 45, № 4, 102—103 (англ.)

Индикатор для комплексометрич. титрования (КТ) — 3,3′-*бис* N,N-ди(карбоксиметил)-аминометилкрезолсульфофталеин, названный ксиленовым оранжевым (I), получают с колич. выходом конденсацией *о*-крезолсульфофталеина с формальдегидом и иминодиуксусной к-той. I обладает кислотноосновными индикаторными свойствами (подобно *о*-крезолфталеину) и одновременно в широких пределах pH проявляет металлиндикаторные свойства. Cd^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+} и Mn^{2+} взаимодействуют с I при pH ≥ 5; Zn^{2+}, CO^{2+} и $2a^{3+}$ — при pH ≥ 4; Pb^{2+} и Al^{3+} — при pH ≥ 3; Sc^{3+}, Th^{4+}, Fe^{3+}, Bi^{3+} и Zn^{4+} дают цветную р-цию с I в р-рах, кислотность которых не превышает соответственно 0,005, 0,10, 0,20, 0,50 и 1,00 н. (по HNO_3). Для КТ с применением I в качестве индикатора к анализируемому р-ру прибавляют соответствующий буферный р-р или устанавливают необходимую кислотность добавлением HNO_3, прибавляют несколько капель 0,1%-ного спирт. р-ра I титруют 0,01—

0,05 *М* р-ром комплекса III (II) до перехода красной окраски р-ра в лимонно-желтую. Приведены методики КТ Th^{4+}, Sc^{3+}, Zn^{2+}, La^{3+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} и Hg^{2+} с применением I в качестве индикатора. Ошибка составляет 0,02 *мл* р-ра II. А. Немодрук

7525. К теории визуального определения конечной точки при комплексометрическом титровании. Флашка, Халафалла (Zur Theorie der visuellen Endpunktsbestimmung bei komplexometrischen Titrationen. Flaschka H., Khalafallah S.), Z. analyt. Chem., 1957, **156**, № 6, 401—411 (нем.)

Разработаны математич. ф-лы (МФ), позволяющие рассчитывать предельно допустимые условия (конц-ию титруемого металла, объем титруемого р-ра, конц-ию р-ра комплексона) комплексометрич. титрования (КТ) с применением двухцветных индикаторов (ДЦИ). Разработанные МФ дают возможность также производить оценку систематич. ошибки КТ, обусловленной связыванием части титруемого металла в комплекс с ДЦИ при достижении конечной точки КТ. При разработке МФ сделаны допущения, что металл и ДЦИ взаимодействуют в соотношении 1 : 1 и что миним. кол-во ДЦИ, которое должно быть переведено в комплексное соединение с металлом для видимого изменения окраски, составляет 10%. С помощью найденных МФ изучен ход кривых титрования вблизи конечной точки в зависимости от ряда условий. Показано, что для достижения лучших результатов КТ за счет уменьшения ошибки, образующейся благодаря связыванию титруемого элемента с ДЦИ, необходимо, чтобы константа нестойкости (*К*) комплексного соединения определяемого металла с ДЦИ не превышала 10^{-4}, а *К* комплексного соединения определяемого металла с комплексоном была бы еще в 10 000 раз меньше. Применяемая конц-ия ДЦИ должна быть по возможности минимальной. А. Немодрук

7526. Синтез этилендиаминтетрауксусной кислоты и определение жесткости воды с помощью комплексона III. Хшонщевский, Смаль, Валендзяк (Synteza kwasu etylenodwuaminoczterooctowego oraz oznaczanie twardości wody kompleksonem III. Chrzaszczewski J., Smal Z., Walendziak L.), Zesz. nauk. Uniw. łod-k., 1956, Ser. 2, № 2, 77—86 (польск.; рез. русск., англ.)

Разработана модификация метода синтеза этилендиаминтетрауксусной к-ты (I) по Шварценбаху (Schwarzenbach G., Helv. chim. acta, 1951, **34**, 1503), обеспечивающая хороший выход продукта, а также разработан метод определения жесткости воды с помощью комплексона III (II). 106 *г* монохлоруксусной к-ты растворяют в 200 *мл* воды, нейтрализуют NaOH (III) в присутствии фенолфталеина (IV) и разбавляют водой до 375 *мл*. К полученному р-ру, нагретому до 90°, прибавляют нейтрализованный в присутствии IV р-р 31 *г* хлоргидрата $C_2H_4(NH_2)_2$ в 142 *мл* воды, а затем каплями при энергичном перемешивании и постоянной т-ре 80—100° насыщ. р-р 45 *г* III. Смесь нагревают еще ~30 мин. и подкисляют соляной к-той (V) до pH 1—2. После нескольких часов стояния отфильтровывают I, промывают водой и высушивают при 120°. Т. пл. 230° (из воды), выход 67—68%. Для получения II нагревают р-р 10,9 *г* NaOH и 20 *г* I в 150 *мл* воды до кипения, прибавляют еще 6,8 *г* I, кипятят р-р 5 мин. и охлаждают. Осадок отфильтровывают и высушивают при 80°. Для определения жесткости воды дополняют соответствующую пробу дистил. водой до 100 *мл*, смешивают с 1 *мл* буферного р-ра (67,5 *г* NH_4Cl (VI) и 570 *мл* конц. NH_4OH (VII), 1 *л* р-ра), 5 капель р-ра эриохрома черного (0,5 *г* в 100 *мл* 96%-ного спирта) и титруют из микробюретки 0,01 н. р-ром II (содержащим в 1 *л* 0,1 *г* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$). Титр р-ра II устанавливают с помощью р-ра, полученного растворением 0,1183 *г* $CaCO_3$ в V и дополнением водой до 2 *л* (в 1 *мл* имеется 0,033 *мг* CaO). При определении Mg используют оксалатный буферный р-р (35 *г* VI и 1,3 *г* $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ и 3,5 *мл* VII в 250 *мл*). Н. Туркевич

7527. Потенциометрическое определение комплексона III солью двувалентной ртути. Полчин (Potenciometrické stanovení komplexonu III solí rtuťnatou. Polcin Ján), Chem. listy, 1957, **51**, № 1, 168—170 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 3, 1057—1060 (нем.; рез. русск.)

Для случая темноокрашенных и мутных р-ров, где визуальное комплексометрич. определение ряда катионов обратным титрованием избыточного комплексона III (I) с мурексидом, эрихром черным Т и другими индикаторами затруднительно, применяют потенциометрич. обратное титрирование р-ром соли Hg(2+). Этот прием позволяет определение всех катионов, комплексы которых с I или более устойчивы, или, по крайней мере, так же прочны, как комплекс с Hg, напр. Ca, Mg, Cd, Hg, Pb, Cu и др. Электрод — индикатор представляет слои Hg толщиной 0,5 *см* на дне титровального сосуда с Pt-контактом, впаянным в стеклянную трубку. Большая поверхность электрода обеспечивает быстрое установление потенциала; интенсивное мешание механич. мешалкой препятствует восстановлению Hg^{2+} из титранта до Hg^{+} при соприкосновении с электродом. Электродом сравнения является н. к. э. Значение pH титруемого р-ра устанавливают обычным аммиачным буфером до 8—9,5. Начальный потенциал 160—200 *мв*. Избыток 0,1 *М* р-ра I титруют 0,1 *М* р-ром Hg-соли, анион которой не влияет на титрирование; пользуются $Hg(NO_3)_2$, $HgCl_2$ или $Hg(ClO_4)_2$. Наклон кривой потенциала в точке перегиба ~1000 *мв/мл* после прибавления 0,02 *мл* титранта в пересчете на 1 *мл*. Железо надо маскировать при помощи винной к-ты или тартрата аммония (4—5 *г* на 10 *мг* Fe). Окислители или восстановители удаляют прибавлением SO_2 или H_2O_2; однако избыток SO_2 (>0,04%) и H_2O_2 (>0,1%) мешают. Метод особо пригоден для определения Ca в сульфитных щелоках. Karel Kamen

7528. Родизоновая кислота как реактив для неорганического анализа. Часть 1. Цветные реакции родизоната натрия с ионами металлов. Мукхерджи, Дей (L'acide rhodizonique, réactif pour l'analyse inorganique. 1e partie. Réactions colorées du rhodizonate de sodium avec des ions métalliques. Mukherji Anil K., Dey Arun K.), Chim. analyt., 1957, **39**, № 4, 148—149 (франц.)

Предварительными опытами по изучению цветных р-ций родизоната натрия (I) с ионами некоторых металлов в 0,1 *М* р-рах установлено, что I, имеющий в водн. р-ре (1 *г/л*) собственную окраску коричневого цвета, помимо известных цветных р-ций с ионами Ba^{2+} и Sr^{2+} (оранжевая окраска, чувствительная для Ba^{2+} и малочувствительная для Sr^{2+}) дает чувствительные цветные р-ции с ионами Ag^{+} (сине-черная окраска), Pb^{2+} (коричнево-пурпурная окраска), Fe^{3+} (черная окраска, переходящая в синюю) и Ni^{2+} и Co^{2+} (оранжевая окраска). Менее чувствительны р-ции I Zn^{2+} (оранжевая окраска), Al^{3+}, Cr^{3+}, UO_2^{2+} и Th^{4+} (коричневая окраска, переходящая в желтую). Ионы Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Hg^{2+}, Sn^{4+}, Sb^{3+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} и AsO_4^{3-} не вызывают заметного изменения собственной окраски I. Hg^{+} в виде соли $Hg_2(NO_3)_2$ обесцвечивает I. А. Гоюнов

7529. Золото и палладий, их комплексы с диэтилдитиокарбаматом. Состав, строение и анализ. Бобтельский, Эйзенштадтер (Gold and palladium: Their diethyldithiocarbamate complexes. Composition, strueture and analysis. Bobtelsky M., Eisenstadter J.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 5, 479—487 (англ.; рез. нем., франц.)

Условия образования, состав и строение комплексных соединений Au и Pd с диэтилдитиокарбаматом (I) изучены методом гетерометрич. титрования. Состав комплексов Au с I зависит от pH р-ра: в минерально-кислых р-рах (~0,05 н. HCl, HNO_3) образуется нерастворимое комплексное соединение $Au(C_5H_{10}NS_2)Cl_2$ (II); в уксусно-кислом р-ре (pH~3) сначала образуется II, которое при дальнейшем прибавлении р-ра I переходит в растворимый комплекс (III) с соотношением Au к I, равным 2 : 3; в близких к нейтральным и в слабокислых р-рах образуется растворимый комплекс (IV), в состав которого Au и I входят в соотношении 1 : 2. Pd с I независимо от pH р-ра образуют одно нерастворимое соединение $Pd(C_5H_{10}NS_2)_2$ (V). Разработано гетерометрич. титрование (ГТ) смесей Au и Pd в минерально-кислой, уксусно-кислой и слабощел. среде. Для ГТ в минерально-кислой среде 20 *мл* р-ра, содержащего ~1 *мг* Au (в виде $H[AuCl_4]$), ⩾1 *мл* 1 н. HCl, 0,5 *г* NH_4Cl, ⩽20% Pd (по отношению к Au), титруют 0,001—0,0015 *M* р-ром I. Максимум оптич. плотности (ОП) на кривой титрования соответствует кол-ву р-ра I, необходимого для образования II. $H_2[PtCl_6]$ не мешает. При ГТ в уксусно-кислой среде к 20 *мл* р-ра, содержащего ~1 *мг* Au и ⩽1 *мг* Pd, прибавляют ~1 *мл* лед. CH_3COOH, 0,5—1,0 *г* NH_4Cl, pH р-ра устанавливают ~3 и титруют 0,002—0,006 *M* р-ром I. Первый максимум ОП соответствует кол-ву р-ра I, необходимому для образования II, затем ОП падает до минимума (образование III) и возрастает снова до максимума, соответствующего колич. образованию V. При ГТ в слабощел. среде к нейтр. р-ру, содержащему ~1 *мг* Au и ~1 *мг* Pd, прибавляют 0,5 *г* NH_4Cl 1—2 *мл* 1 *M* р-ра Na_2HPO_4 и титруют 0,002—0,006 *M* р-ром I. Вначале титруется Au с образованием IV, вследствие чего ОП р-ра остается постоянной; титрование Pd сопровождается возрастанием ОП. Ошибка определения Au и Pd во всех трех титрованиях ⩽2%. Продолжительность 13—55 мин. А. Немодрук

7530. **Применение реактива на основе титанофтористоводородной кислоты и перекиси водорода в анализе. 1. Взаимодействие кремневой кислоты с реактивом. Фукамаути, Сэкигути, Иинёси** (弗化チタン水素-過酸化水素試薬を用いる分析. 第2報. 試薬による硅酸の反應. 深間内久雄, 關口美惠子, 飯吉和子), 分析化學, Бунсэки кагаку, Analyst, 1957, 6, № 4, 229—232 (японск.; рез. англ.)

Фотометрический метод определения кремневой к-ты (I) основан на появлении желтой окраски надтитановой к-ты в результате взаимодействия I с титанофтористоводородной к-той в присутствии H_2O_2. В качестве реактива берут смесь Na_2TiF_6, NaF и H_2O_2 с мол. отношением компонентов 1 : 4 : 1 и выполняют р-цию в р-ре с конц-ией H_2SO_4 1,2 *г-экв/л*. Фотоколориметрированием при 420 *мμ* можно определить 0,1 *мг* I в 10 *мл* р-ра. Р-цию следует проводить в пластмассовых сосудах. Н. Полянский

7531. **Органические реактивы. Исибаси, Нагаи** (有機試薬. 石橋雅義, 永井外代士), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 5, 5—7 (японск.)

7532. **Применение аскорбиновой кислоты в амперометрическом титровании. Сообщение 1. Определение ванадия и церия в присутствии других элементов. Галлай З. А., Типцова В. Г., Пешкова В. М.** Ж. аналит химии, 1957, 12, № 4, 469—475 (рез. англ.)

В результате изучения вольтамперного поведения аскорбиновой к-ты (I) на вращающемся Pt-электроде установлено, что I применима для амперометрич. определения V в чистых солях и сталях по диффузионному току I при +0,9 *в* (относительно насыщ. к. э.). Разработан метод определения Ce(4+) по его диффузионному току в интервале от +0,3 до +0,5 *в*. Показана возможность амперометрич. определения Ce(4+) в присутствии железа в 5 н. H_2SO_4 с последующим определением в том же р-ре Fe^{3+} по его диффузионному току при 0 *в* pH~1,5. В. Типцова

7533. **Исследование органических производных селенистой и теллуристой кислот как аналитических реагентов. Алимарин И. П., Сотников В. С.,** Докл. АН СССР, 1957, 113, № 1, 105—108

Исследованы метил- (I), этил- (II), пропил- (III), бутил- (IV), бензол- (V), нафталин- (VI), о-нитробензол- (VII), *п*-нитробензол- (VIII), *п*-толуол- (IX), *о*-карбоксибензол- (X) и бензилселениновая (XI) к-ты, а также бензолтеллуриновая к-та (XII). I—XII в нейтр. или слабокислых р-рах осаждают Ti, Zr, Th, Ce(4+), Hf, Sn(4+), Bi, Nb, Ta и Fe(3+). Pb, Ag, Cu и Co осаждаются лишь в присутствии большого избытка реактивов. Бензолселеноновая и бензолтеллуроновая к-ты в тех же условиях образуют с перечисленными элементами хорошо растворимые соли. V и VI в кислых р-рах количественно осаждают Ti, Zr, Hf, Th, Ce(4+), Sn(4+), Nb, Ta, Bi и Fe. Избирательность осаждения повышают регулированием pH и применением комплексообразующих реактивов. В среде 2,0 н. HNO_3 V и VI количественно осаждают Zr, не осаждая при этом других элементов, за исключением Sn(4+), Ti, Nb, Ta и Ce(4+). Мешающее влияние Ti, Nb, Ta и Ce устраняют прибавлением H_2O_2, которая с Ti, Nb и Ta образует комплексные соединения, а Ce(4+) восстанавливает до Ce(3+), не осаждаемого V и VI. Sn(4+) предварительно осаждают сероводородом. Определены чувствительности р-ций, состав осадков и их растворимости. Описаны потенциометрич. и амперометрич. методы определения Bi и с применением Ti и Zr, заключающиеся в осаждении указанных элементов при помощи V и VI, растворении осадков в минер. к-те и йодометрич. титровании выделившихся V и VI. А. Немодрук

7534. **Регенерация тетрафенилобората калия. Реймерс** (Die Regeneration von Kaliumtetraphenyloborat. Reimers Harald), Chemiker Ztg, 1957, 81, № 11, 357—359 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Учитывая большое значение тетрафенилборнатрия (I) для колич. определения K, авторы исследовали возможность перевода тетрафенилборкалия (II) в I. Наилучшие результаты были достигнуты при использовании метода катионного обмена на ионообменной смоле типа леватит S 100 и пермутит RS. Путем пропускания через колонну 5%-ного водн. р-ра NaCl смолу переводят в Na-форму и затем пропускают растворенный в ацетоне II. За короткое время происходило замещение K^+ на Na^+. Из фильтрата ацетон отгоняют под уменьшенным давлением и полученный в остатке I растворяют в воде. Выход составлял 97—98% от теории. К. Гончарук

7535. **Применение экстракции в аналитической химии. Алимарин И. П., Полянский Н. Н.,** Сб. тр. Моск. веч. металлург. ин-т, 1957, вып. 2, 187—252

Обзор. Библ. 516 назв. А. Бусев

7536. **Непрерывная противоточная экстракция. Касивада** (向流抽出. 柳田善彦), 醫學のあゆみ, Игаку-но аюми, 1957, 23, № 2, 157—163 (японск.)

7537. **Технический анализ. Уэст** (Analysis for industry. West T. S.), Jndustr. Chemist, 1957, 33, № 390, 420—422 (англ.)

Обзор некоторых экстракционных методов. Библ. 8 назв. А. Бусев

7538. **Экстрагирование как метод физико-химического анализа. Коренман И. М., Шеянова Ф. Р.** Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 3, 285—295 (рез. англ.)

Разработаны методы вычисления кол-ва экстрагированного продукта р-ции (ЭПР). Изучено влияние на кол-во ЭПР соотношения начальных конц-ий элемента и реагента, значения pH р-ров и объемов водной и неводной фаз. Показано, что применение радиоактивных изотопов позволяет исследовать процессы экстракции из очень разб. р-ров, а также дает возможность изучать экстракцию бледноокрашенных или бесцветных продуктов р-ции. Разработан метод физ.-хим. анализа с помощью экстракции с применением радиоактивных изотопов, в соответствии с которым смешивают равные объемы (по 3 *мл*) водн. буферного р-ра исследуемого катиона (ИК) (содержащего также радиоактивный изотоп этого ИК) и неводн. р-ра реагента. Конц-ии обоих р-ров изменяют (в пределах 10^{-6}—10^{-7} *моль/л*) таким образом, что сумма молей обоих реагирующих компонентов остается постоянной. После тщательного перемешивания р-ров до установления равновесия отбирают часть (0,5 *мл*) неводн. фазы на фильтровальную бумагу, высушивают и измерением активности определяют содержание ИК в неводн. фазе. Состав ЭПР определяют из диаграммы: кол-во ИК в неводн. фазе — отношение молярных кол-в ИК и реагента. Таким путем определен состав ЭПР солей Zn, Hg и Co с дитизоном, оксихинолином и α-нитрозо-β-нафтолом.

А. Немодрук

7539. Изучение процесса экстрагирования роданидных комплексов ниобия органическими растворителями с применением радиоактивного изотопа Nb^{95}. **Троицкий К. В.** Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 3, 349—354 (рез. англ.)

Исследовано экстрагирование (Э) роданидных комплексов (РК) Nb органич. р-рителями (ОР) с применением радиоактивного изотопа Nb^{95}. Методика исследования: к 1 *мл* р-ра (содержащего также Nb^{95}) в градуированной пробирке емк. 10 *мл* прибавляют 2,5 *мл* 20%-ного р-ра KSCN (I), 1,5 *мл* 15%-ного р-ра $SnCl_2$ в 4 н. HCl и 2,5 *мл* конц. HCl. Через 45 мин. прибавляют 2,5 *мл* ОР. После прибавления каждого из ингредиентов смесь хорошо взбалтывают. Определением активности органич. слоя найдено, что продолжительность Э в пределах 1—90 мин. не влияет на извлечение РК Nb диэтиловым эфиром (II). Nb экстрагируется неполностью, несмотря на то, что водн. р-р полностью освобождается от желтой окраски РК Nb. Полное извлечение Nb при повторном Э не достигается, часть Nb находится в р-ре в виде соединений, не экстрагируемых II. При изменении конц-ии Nb от $1 \cdot 10^{-5}$ до 66 *γ/мл* извлечение Nb почти не изменяется и составляет 71—80%. Без I извлечение Nb составляет 0,3—1,9%. При конц-ии I 0,017—0,033 *г/мл* наблюдается образование бесцветных РК Nb, экстрагируемых II (~60%). Повышение конц-ии I выше 0,05 *г/мл* не влияет на извлечение Nb. При малых конц-иях HCl (3—9%) образуется только бесцветный РК Nb, также хорошо экстрагируемый II. Найдено, что без прибавления $SnCl_2$ также образуется в р-ре желтая окраска и извлечение РК Nb почти не изменяется. Fe, Co и W (образующие РК) и комплексообразующие в-ва ($C_2O_4^{2-}$, F^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, тартраты) уменьшают процент извлечения Nb. Сравнение различных ОР показало, что для экстрагирования РК Nb лучшими являются бутиловый спирт, изопропиловый эфир и амилацетат.

А. Немодрук

7540. Экстракция 8-оксихинолинатов ниобия, тантала и вольфрама. **Алимарин И. П., Гибало И. М.**, Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ. химии, 1956, № 2, 185—188

8-оксихинолинат Nb хорошо экстрагируется хлороформом, дихлорэтаном, этилацетатом, циклогексаноном, масляным альдегидом, *н*-бутиловым и изоамиловым спиртами при pH 6—9 из р-ров, содержащих 2,5% цитрата или тартрата аммония (для приготовления плава берут 8—10-кратный избыток $K_2S_2O_7$). В этих условиях 8-оксихинолинат Ta не экстрагируется изоамиловым спиртом, а 8-оксихинолинат W не экстрагируется ни одним из названных р-рителей. При соотношении Nb : Ta = 1 : 1000 изоамиловый спирт экстрагирует 89,1% Nb и 0% Ta. Nb от W с помощью хлороформа отделяют количественно. Для контроля экстракция использовали изотопы Nb^{95}, Ta^{182}, W^{185}. Экстракция Nb из щавелевокислых р-ров невелика.

Д. Кузнецов

7541. Количественные аспекты микрохроматографии. **Хорст, Юркович, Карстенс** (Quantitative aspects ot microchromatography. Horst Helene Ven, sister, Jurkovich Veronica, Carstens Yolanda), Analyt. Chem., 1957, 29, № 5, 788—791 (англ.)

Спектрофотометрическим способом изучено влияние различных факторов на точность, достигаемую при использовании метода микрохроматографии при определении различных в-в (в частности, аминокислот — гистидина, серина и орнитина) и доказана важная роль типа бумаги и расположения ее волокон по отношению к направлению перемещения аминокислот. Бумага, для которой имеет место более высокая скорость перемещения, как правило, дает менее точные данные. Показано, что свет, тепло и влажность оказывают существенное влияние на получаемые результаты; рекомендуется хранить хроматограммы в затемненном эксикаторе. Выдержка хроматограмм в течение 5 мин. при 60° ведет к существенной потере аминокислот и соответствующему снижению интенсивности окраски, развивающейся при взаимодействии с нингидрином.

Т. Леви

7542. Хроматография на бумаге — новый метод анализа на службе аналитиков. **Таннер** (Die Papierchromatographie, eine neue Analysenmethode im Dienste des Analytikers. Tanner H.), Schwez. techn. Z., 1957, 54, № 37, 773—781 (нем.; рез. франц.); № 38, 793—797 (нем.)

Описание основ метода и некоторых его применений.

А. Бусев

7543. Количественный анализ некоторых анионов при помощи анионитированной бумаги. **Левандовский, Игнасяк** (Analiza ilościowa niektórych anionow za pomocą bibuły anionitowanej. Lewandowski A., Ignasiak J.), Roczn. chem., 1956, 30, № 2, 559—567 (польск.; рез. англ.)

Описан способ получения и применения для хроматографич. определений бумаги (Б), содержащей анионит между волокнами целлюлозы. Такую Б употребляли для колич. определения ионов Cl^-, SO_4^{2-} и NO_3^- в микро- или полумикромасштабе. Применяя сочетание полосок анионитированной и катионитированной Б и насыщ. $Ba(NO_3)_2$ или $TlNO_3$, можно анализировать анионы NO_3^- в виде р-ров к-т или солей как в отдельности, так и в смеси.

J. Geisler

7544. Новые пути газового анализа в сочетании с газовой хроматографией. **Янак** (Neue Wege der Gasanalyse mit Gaschromatographie. Janák Jaroslaw), Erdöl und Kohle, 1957, 10, № 7, 442—444 (нем.)

Обзор способов хроматографич. разделения газов для последующей идентификации их уже известными способами. Библ. 9 назв.

Д. Васкевич

7545. Метод титрования до остановки и возможности его применения в фармацевтическом анализе. **Душинский** (Die Methode der Dead-stop-Titration und ihre Anwendungsmöglichkeiten in der pharmazeutischen Analyse. Dusinsky G.), Pharmazie, 1957, 12, № 6, 309—315 (нем.)

Изложены основы метода титрования до остановки,

который по простоте, точности, быстроте и надежности превосходит потенциометрич. методы и применим в фармацевтич. анализе, в особенности для серийных определений. В качестве примеров приведены определения As(3+), As(5+) и Fe(3+) (в окрашенных р-рах), воды (в пенициллине), формальдегида, аскорбиновой к-ты, дипаркола, адреналина, йода и диазотирующихся аминогрупп. А. Немодрук

7546. **Новые методы полярографического анализа.** **Загурский** (Nowe metody w anlizie polarograficznej. **Zagórski Zbigniew**), Chem. anal., 1956, 1, № 2-3, 111—122 (польск.)

Обзор. Библ. 47 назв. J. Chodkowski

7547. **Применение полярографического метода анализа для изучения комплексных соединений.** **Ц и Дэ-яо, Цянь Вань-ин** (極譜法研究絡合物. 裘德隆, 潜琬英), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1957, № 8, 8—14 (кит.)

7548. **Количественный анализ методом осциллографической полярографии.** **Колвода** (Quantitative oszillographische Analyse. **Kolvoda R.**), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, 9, № 1-4, 93—98 (нем.; рез. англ.)

Описано 2 метода колич. анализа, основанного на использовании кривой $dv/dt = f(v)$: метод сравнительного титрования и метод определения глубины выемки. При 1-м методе на экране 2-лучевого осциллографич. полярографа получают 2 кривых: для анализируемого р-ра и для р-ра сравнения с известной конц-ией определяемого в-ва. Если оба р-ра идентичны, то кривые на экране сливаются. Определение состоит в том, что р-р сравнения (индифферентный электролит) титруют стандартным р-ром соответствующего деполяризатора до совпадения его кривой с кривой анализируемого р-ра. Ошибка определения составляет 1—10%, но, как правило, редко превышает 3%. При 2-м методе с помощью спец. приспособления измеряют глубину выемки на осциллографич. кривой, которая образуется в присутствии деполяризатора и величина которой зависит от конц-ии деполяризатора; по калибровочному графику определяют конц-ию анализируемого в-ва. С достаточной точностью определяют конц-ии $8 \cdot 10^{-5}$—$8 \cdot 10^{-4}$ *M*. Р-ры большей конц-ии предварительно разбавляют. А. Немодрук

7549. **Анодная растворяющая полярография.** **Найкелли, Кук** (Anodic stripping polarography. **Nikelly John G., Cooke W. Donald**), Analyt. Chem., 1957, 29, № 6, 933—939 (англ.)

Разработан и изучен метод анализа весьма разб. (до 10^{-4} γ/*мл*) р-ров катионов, заключающийся в катодном осаждении (в течение нескольких минут) анализируемых ионов (АИ) на неподвижном ртутном микроэлектроде (РМЭ) из размешиваемого р-ра (содержащего также индифферентный электролит) с последующей записью кривой $i - E$ р-рения осажденных на РМЭ металлов при линейном (по времени) сдвиге E в анодном направлении. Показано, что $i - E$-кривые имеют пик, высота которого i_p при определенных условиях пропорциональна конц-ии АИ в р-ре, а потенциал полупика близок к $E_{1/2}$ обычных полярограмм. Установлено, что при анодной поляризации в р-р переходит лишь часть АИ, осажденных на РМЭ (ОАИ), остальные, осажденные на РМЭ, диффундируют вглубь РМЭ. С увеличением размера РМЭ вследствие перемешивания его поверхности проникновение вглубь РМЭ возрастает и плотность анодного тока падает. Оптимальным является РМЭ с поверхностью ~0,042 *см*². Увеличение времени катодного осаждения сначала увеличивает i_p, а затем (из-за увеличения диффузии вглубь РМЭ) почти не изменяет i_p. Показана возможность одновременного определения нескольких АИ, в частности определены Cd и Pb в спектроскопически чистом Zn. Метод применим лишь к АИ, образующим амальгамы. Показана хорошая воспроизводимость и постоянство колибровочной кривой (i_p— конц-ия АИ). Точность определения АИ при конц-ии 0,001 γ/*мл* 3—4%. Указано, что ни чистые Pt- и Au-электроды, ни амальгамированный Ag-электрод не дают таких хороших результатов. С. Майрановский

7550. **Система MnO_4— Br в условиях полярографического дифференциального титрования.** **Хлопин Н. Я., Гейн Л. Г.** Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 4, 561—563 (рез. англ.)

В присутствии H_2SO_4 ион MnO^-_4 восстанавливается ионом Br^- в основном до Mn^{3+}. F^- и $P_2O_7^{2-}$ обеспечивают колич. восстановление. Наилучший скачок на кривой титрования наблюдается в 3н. H_2SO_4. Наличие значительных кол-в HNO_3 и особенно H_3PO_4 ведет к восстановлению MnO_4^- до Mn^{4+}, а нагревание до 40—60°— к восстановлению до Mn^{2+}. Ионы $Cr_2O_7^{2-}$, VO_3^-, Co^{2+}, WO_4^{2-}, MoO_7^{2-}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Pb^{2+}, а также избыток $(NH_4)_2C_2O_8$ в 1 *моль/л* не влияют на результаты, однако Fe^{3+} и $S_2O_8^{2-}$ замедляют установление потенциалов электродов. Для получения нормальной поляризационной кривой титрование, особенно вблизи точки эквивалентности, нужно проводить медленно. В. Г. Т.

7551. **Исследование разложения азотистой кислоты в условиях полярографического анализа.** **Машек** (Studium rozkladu kyseliny dusité za podmínek polarografické analysy. **Mašek Jiři**), Chem. listy, 1957, 51, № 1, 51—55 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 3, 721—726 (нем.; рез. русск.)

Разложение азотистой к-ты протекает по общему ур-нию $3HNO_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H^+ + NO^-_3 + 2NO + H_2O$, скорость которого повышается при удалении NO, образующейся при разложении. Полярографически была исследована высота волны HNO_2 и волны H^+ после продувания N_2. Изменение общей высоты волн свидетельствует о том, что HNO_2 может удаляться из р-ра, помимо вышеприведенной р-ции, еще и путем улетучивания. Было исследовано влияние H^+ на удаление HNO_2 из р-ра. Для аналитич. использования волны HNO_2, нитрита, NO и NO_2 необходимо ограничить продувание инертного газа через подкисленный р-р. Конц-ия H^+ должна быть, по крайней мере, в 3 раза выше аналитич. конц-ии HNO_2. Регистрирование кривых необходимо произвести тотчас после приготовления р-ра. Peter Zuman

7552. **Удаление растворенного кислорода в полярографии.** **Кояма, Майкелсон** (Efficient removal of dissolved oxygen in polarography. **Koyama Karl, Michelson C. E.**), Analyt. Chem., 1957, 29, № 7, 1115—1116 (англ.)

При поступлении газа в полярографич. ячейку через цилиндр с фильтром из спеченного стекла грубой и средней пористости полное удаление O_2 достигается через 1 мин. При использовании фильтра высокой пористости — через 2 мин. Когда инертный газ проходил через капиллярные трубки с внутренним диам. 0,4 и 1,6 *мм*, за 1 мин. растворенный O_2 удалялся на 50—70%, за 45 мин. на 90—95%. Опыты проводились с насыщ. воздухом р-рами 2*M* HNO_3 и 0,1 *M* KCl. Время для деаэрации обоих р-ров практически одно и то же. Авторы применяли He, но можно использовать любой газ, свободный от O_2. Т. Матюшкова

7553. **Ультрамикрометод химического анализа. Амперометрическое титрование.** **Петрикова М. Н., Алимарин И. П.** Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 4, 462—465 (рез. англ.)

Показана возможнось применения в амперометрич. ультрамикрометоде вибрирующего Pt-электрода при титровании в объемах 10^{-3} — 10^{-4} *мл* для определения 10^{-7} — 10^{-8} *г* в-ва с использованием микроскопа и трех

манипуляторов. Разработанная аппаратура и методика проверены при титровании ванадата аммония солью Мора по диффузионному току Fe^{2+} при +1,0 и Fe^{3+} при +0,4 *в*. В. Типпова

7554. **Величина угла на кондуктограмме при титровании слабой кислоты сильным основанием. Бычалковская** (Kąt na konduktogramie w przypadku miareczkowania słabego kwasu mocną zasadą. Wyczałkowska Wanda). Roczn. chem., 1956, 30, № 3, 959—968 (польск.; рез. англ.)

На основании линейной части ур-ния Онзагера пересчитана величина угла пересечения (УП) кондуктограммы титрования слабой к-ты сильным основанием. УП можно выразить тангенсом разности углов наклона отдельных прямых кондуктограммы. Функция величины УП проявляет максимум, зависящий от объема титрованной к-ты, от конц-ии применяемого для титрования основания, от числа *n*, избранного для уменьшения единицы проводимости при графич. интерпретации. Значение *n*, соответствующее максимуму УП, можно высчитать, фиксируя две первые величины. Рассуждения проверены экспериментально. Вычисленная величина УП согласуется с величиной, измеренной на графике. Применяя число *n* больше или меньше рассчитанного для максимума, получают меньшие величины УП. Можно рассчитать оптимальные условия кондуктометрич. титрования слабых к-т и, таким образом, уменьшить ошибку отсчета кондуктограммы. J. Vaedtke

7555. **Аналитическое применение циркониевых электродов. Мегрегян** (Analytical applications of zirconium electrode. Megregian Stephen), Analyt. Chem., 1957, 29, № 7, 1063—1065 (англ.)

Электрический ток, генерированный циркониево-платиновым элементом, пропорционален конц-ии фторида (I) в пределах 2,5—20 *мг/л*. Если поверхность электродов, расстояние между ними, скорость размешивания и т-ра р-ра постоянны, то при определенной кислотности результаты хорошо воспроизводимы. Для определения содержания I в 100 *мл* р-ра (подкисленного до соответствующей кислотности) погружают электроды, р-р размешивают с помощью магнитной мешалки и по показаниям гальванометра с помощью калибровочной кривой определяют содержание I. Для достижения постоянства показаний гальванометра требуется 5—30 мин. При уменьшении конц-ии I до 2,5 *мг/л* наблюдается резкое повышение потенциала циркониевого электрода. Титр р-ра I зависит от кислотности р-ра Zr. Для каждого значения кислотности в пределах 0,1—1,0 н. (по HNO_3) существует определенно постоянное соотношение между I и Zr. Для определения Zr в ~100 *мл* р-ра Zr с необходимой кислотностью погружают электроды и при размешивании титруют ~0,5 *М* р-ром NaF до резкого скачка потенциала при добавлении небольшого кол-ва р-ра NaF. H_2SO_4 и H_3PO_4 определению мешают. Прямое потенциометрич. титрование р-ров I р-ром $ZrOCl_2$ невозможно. А. Немодрук

7556. **Электрохимический метод изучения фазового состава аустенитных сталей. Ликина А. Ф., Борчева Т. А., Нудэ Л. А.** В сб.: Физ.-хим. исслед. аустенитн. сплавов. М., Машгиз, 1957, 3—11

На примере анализа стали 19—9 (I) с азотом и без азота описывается метод дифференцированного анализа карбонитридных фаз в сложнолегированных аустенитных сталях. Выделение избыточных фаз производилось методом электролитич. растворения. Электролитич. осадок исследовался хим. и рентгеноструктурным методом. Последний показал наличие в I NbC и куб. карбида хрома $M_{23}C_6$, имеющего по данным хим. анализа состав (Cr, Fe, Ni, Mo, $W)_{23}C_6$. При помощи специально разработанной методики, основанной на различной растворимости TiC и NbC в HCl (1 : 1) в присутствии Br (TiC растворим, а NbC не растворяется), установлено, что в I имеются сложные карбиды Ti и Nb. Наряду с этим разработан колориметрич. метод определения азота, позволяющий установить его распределение между карбонитридами и аустенитом, а также метод определения Nb и W при их совместном присутствии (при действии на сумму их окислов 25%-ной NaOH и р-ром $NaClNa_2WO_4$ растворяется, а Na_2NbO_4 остается в осадке). В. Парбузин

7557. **Объемная колориметрия и ее применение в химическом анализе. Ионеско-Матиу** (La volumo-colorimétrie et ses applications dans les analyses chimiques. Ionesco-Matiu Al.), Chim. analyt., 1957, 39, № 5, 175—179 (франц.)

Предложенный автором метод объемной колориметрии основан на образовании (вследствие окислительно-восстановительной р-ции) цветного соединения определяемым в-вом с соответствующим реактивом, с последующим титрованием другим реактивом до обесцвечивания р-ра. Приведен обзор главным образом предыдущих работ автора. Н. Туркевич

7558. **Математические вопросы колориметрического анализа с применением кольцевой печи. Кнёдель, Вейс** (Mathematisches zur kolorimetrischen Analyse mit dem Ringofen. Knödel Walter, Weisz Herbert), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 417—420 (нем.; рез. англ., франц.)

Ранее описанный метод (РЖХим, 1955, 46083) дает точность ⩾ 5%, если для анализа используют 3 кольца с 1, 3 и 5 каплями, обрабатывая результаты методом «взвешенного среднего». Для выполнения анализа достаточно 2 γ твердого в-ва в пробе. Н. Полянский

7559. **Спектрофотометрический ИК-анализ дробных миллиграммовых количеств твердых веществ. Керкленд** (Infrared spectrophotometric analysis of fractional milligram quantities of solids. Kirkland J. J.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 8, 1127-1129 (англ.)

Разработана эвакуируемая, прямоугольная матрица для прессования небольших гранул KBr, применяемого в ИК-анализе твердых органич. в-в. При помощи этого устройства можно проводить качеств. и колич. анализ образцов весом в доли *мг*. Приведены схема и описание применения матрицы. Б. Шемякин

7560. **Химический анализ с помощью спектрофотометрии диффузного отражения. Джованелли** (Chemical analysis by diffuse reflexion spectrophotometry. Giovanelli R. G.), Nature, 1957, 179, 4560, 621—622 (англ.)

Показана возможность применения спектрофотометрич. метода анализа диффузных сред. Приведена кривая зависимости величин отражения (*R*) от lg *a/σ*, причем в границах *R*, равной 0,2—0,7 кривая является почти прямой линией (индекс преломления среды, в которой суспендированы твердые частички, 1,333, покрывного стекла 1,523). В спектре суспензии *Aerobacter aerogenes*, содержащей цитохромы, имеются характерные полосы отражения при 426, 529, 560, 598 и 633 *mμ*. Для порошкообразной смеси бензойной к-ты с KCl найдены минимумы отражения в ИК-части спектра при 935, 1001, 1028, 1074, 1101, 1128, 1185 и 1293 $см^{-1}$. Н. Туркевич

7561. **Монохроматический дифракционно-абсорбционный метод прямого количественного рентгеновского анализа. Леннокс** (Monochromatic diffraction-absorption technique for direct quantitative x-ray analysis. Lennox D. H.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 5, 766—770 (англ.)

Весовые части x_1 компоненты *I* в смеси находятся по ф-ле: $x_1 = [I_1(I_1)_0](\mu_s^*/\mu^*_1)$, где I_1— интегральная интенсивность, дифрагированная смесью, а $(I_1)_0$—

интегральная интенсивность с образцом, состоящим только из компоненты *I*, μ_s^* и μ^*_1 — линейные коэф. ослабления смеси и компоненты для длины волны дифрагированного излучения. Для уменьшения ошибки в определении μ_s^* и μ^*_1 предлагается использовать не полихроматич., а монохроматич. излучение. Определяется содержание α-кварца в ряде смесей тем и другим методом, а также методом внутренних стандартов. Показана несколько большая точность при использовании монохроматич. метода. Работа выполнена на дифрактометре Норелко (Horelco) с ионизационным методом регистрации. Л. Смирнов

7562. **Радиометрические аналитические методы.** Тёлдьешши, Майер, Шиллер (Rádiometrické metódy analytické. Tölgyessy J, Majer J., Schiller P.), Farmácia (Českosl.), 1957, 26, № 2, 41—47 (словацк.)

Обзор работ по радиометрич. титрованию. Библ. 6 назв. Н. Туркевич

7563. **Индикатор для обнаружения насыщения раствора гидроокиси калия двуокисью углерода.** Винтер (Indicator für die Kohlendioxydsättigung von Kalilauge. Winter Erwin), Z. analyt. Chem., 1957, 156, № 4, 281—283 (нем.)

В качестве индикатора, указывающего на насыщение CO_2 р-ра KOH (применяемого для удаления CO_2 из воздуха), предложен эпсилон голубой (нитрофенилазонафтолдисульфокислота), окраска которого при 0,01%-ной конц-ии при изменении pH в последовательности 13, 12,5, 12, 11,5, 11 соответственно изменяется от сине-фиолетовой через красно-фиолетовую и коричнево-красную до оранжево-красной. Наиболее отчетливый переход окраски (из синей в красную) происходит при pH 12,5—12,0. Т. Леви

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *Ф. П. Судаков*

7564. **Использование тиазолидонов и 5-аминотиазолидонов в качестве аналитических реактивов для меди и серебра.** Патнаик (Use of thiazolidones and 5-aminothiazolidones as analytical reagents for copper and silver. Patnaik Birendra Kumar), J. Indinan Chem. Soc., 1957, 34, № 1, 75—77 (англ.)

При определении Cu к анализируемому р-ру с pH 5,2 (прибавляют 100 *мл* ацетатного буферного р-ра) добавляют по каплям избыток теплого 2%-ного спирт. р-ра 2-*n*-толилимино-4-тиазолидона (получают нагреванием с обратным холодильником *n*-толилтиомочевины и монохлоруксусной к-ты в абс. C_2H_5OH, применяя безводн. CH_3COONa в качестве конденсирующего агента), нагревают 5 мин. на водяной бане и оставляют на 8—10 час. Осадок $Cu(C_{10}H_9ON_2S)_2$ отфильтровывают, прокаливают и взвешивают. Абс. ошибка 0,2 *мг* CuO при 85—100 *мг* CuO. При определении Ag к анализируемому р-ру с pH 5,2 (прибавляют 50 *мл* ацетатного буферного р-ра) добавляют по каплям р-р 0,95 *г* 5-имино-2-*n*-нитрофенилимино-4-миазолидона (получают расщеплением азогруппы в 5-фенилазо-2-*n*-нитрофенилимино-4-тиазолидоне, приготовленном сочетанием диазотированного анилина с 2-*n*-нитрофенилимино-4-тиазолидоном) в 15 *мл* теплого C_2H_5OH, нагревают 10 мин. при 60° и оставляют на 8—10 час. Осадок $Ag(C_9H_7O_3N_4S)$ промывают теплым 20%-ным C_2H_5OH, высушивают при 105° и взвешивают. Абс. ошибка 0,3 *мг* Ag при 30 *мг* Ag. Л. Чистяков

7565. **Применение антикатализа в аналитической химии. Определение серебра и ртути с использованием системы сульфат церия — мышьяковистая кислота — йодид натрия.** Браун (Katalízis-inhibíció (antikatalízis) alkalmazása az analitikai kémiában. Ezüst és higany meghatározása cériumszulfát — arzénessav — nátriumjodid rendszerrel. Braun Tibor), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 1, 39—40 (венг.; рез. нем.)

Каталитическая р-ция $Ce(SO_4)_2$— H_3AsO_3, используемая для определения йодидов (Sandell E. B., Kolthoff I. M., Microchim Acta, 1937, 1, 9), замедляется в присутствии малых кол-в Ag^+ и Hg^{2+}; при постоянном кол-ве йодида замедление р-ции прямо пропорционально конц-ии Ag^+ или Hg^{2+}. На этой основе разработан хроматографич. метод определения малых кол-в Ag и Hg. На край полоски хроматографич. бумаги наносят 1 каплю р-ра, содержащего 0,5 γ J^-. После сушки на то же место наносят анализируемый р-р Ag^+ или Hg^{2+} (0,005—0,05 γ). Высушенную хроматограмму подвешивают так, чтобы нижний край ее на несколько *мм* погружался в р-р $Ce(SO_4)_2$ (10 *г* $NH_4Ce(SO_4)_2$, растворяют в воде и разбавляют до 100 *мл*) и As_2O_3 (5 *г* As_2O_3 растворяют в 7 *мл* 30%-ного NaOH и разбавляют водой до 100 *мл*). Через определенный промежуток времени операцию заканчивают. После сушки хроматограммы различают на желтом фоне бесцветное пятно, соответствующее восстановленному Ce^{3+}. Площадь бесцветного пятна прямо пропорциональна кол-ву Ag^+ или Hg^{2+}. Очертание бесцветных пятен более точно определяют наблюдением в УФ-свете. И. Криштофори

7566. **Титриметрическое определение калия по методу с резкой конечной точкой. Тетрафенилборнатрий как осадитель и нитрат одновалентного таллия как титрант.** Шмидт (Maßanalytische Bestimmung des Kaliums nach der Dead-stop-Methode. Natriumtetraphenyloborat als Fällungsreagens und Thallium (1)-nitrat als Titrationsreagens. Schmidt H.-J.), Z. analyt. Chem., 1957, 157, № 5, 321—338 (нем.)

Описан метод определения K^+, NH^+_4 и солей органич. оснований, основанный на их осаждении р-ром $Na[B(C_6H_5)_4]$ и последующем титровании избытка осадителя р-ром $TlNO_3$. Конечную точку определяют методом с резкой конечной точкой. При определении K_2O в удобрениях получены результаты, хорошо совпадающие с данными перхлоратного, хлороплатинатного и пламеннофотометрич. методов. Указанным методом можно выполнить до 50 определений K_2O за ~8 час. Н. Будяк

7567. **Сравнение пламеннофотометрического и химического методов определения натрия и калия в почве, растительном материале, воде и сыворотке крови.** Пуффелес, Нессим (Comparison of flame-photometric and chemical methods for determining sodium and potassium in soil plant material, water and serum. Puffeles M., Nessim N. E.), Analyst, 1957, 82, № 976, 467—474 (англ.)

Почвенные вытяжки приготовляют экстрагированием почв нейтр. 1 н. NH_4CH_3COO. При анализе растений ~5 *г* высушенного образца сжигают в корундовом тигле, золу экстрагируют 25 *мл* конц. HCl в горячей водой и объем доводят водой до 250 *мл*. Сыворотку анализируют в виде водн. р-ра (1 ч.+ 499 ч. для Na и 1 ч.+ + 49 ч. для K). Спектры возбуждают в воздушно-бутановом пламени. Определения производят на пламенном фотометре E. E. L. с непосредственным отсчетом. Шкалу фотометра градуируют по эталонным р-рам. Установлено значительное расхождение между результатами хим. и спектрального методов. Экспериментально выяснено, что расхождения происходят из-за потерь Na и K при хим. определениях и вследствие завышения результатов по определению Na в присутствии Ca при спектральном анализе. Полосы Ca не полностью поглощаются фильтрами и увеличивают излучение Na. Опыты показали, что для исследуемых материалов влияние Ca и фосфатов на определение K и Na незна-

чительно из-за их низкой конц-ии и им можно пренебречь. Установлено, что для уменьшения расхождений между двумя методами нужно вводить постоянную положительную поправку на потери Na и K для хим. метода и отрицательную поправку при определении Na в присутствии Ca при спектральном анализе. В приводимых таблицах показано, что после введения поправок расхождения значительно снижаются и лежат в допустимых границах. Т. Гуревич

7568. **Новый спектрофотометрический метод определения меди с помощью комплексона III. Рамая, Вишну** (A new spectrophotometric method for the determination of copper with sodium versenate. Ramaiah N. A., Vishnu), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A45, 113—116 (англ.)

Описан метод, основанный на спектрофотометрич. титровании аммиачного комплекса Cu(2+) р-ром комплексона III при 630 *мμ*. Изучено светопоглощение аммиачного комплекса Cu(2+) при 400—700 *мμ*. А. Зозуля

7569. **Полярографическое определение одновалентной меди в присутствии двухвалентной в аммиачном растворе ацетата одновалентной меди. Мадяр** (Polarografické stanovenie jednomocnej medi vedľa dvojmocnej v amoniakálnom roztoku octanu meďného. Maďar Ján), Chem. prumysl, 1957, 7, № 6, 299—300 (словацк.; рез. русск., англ.)

Предложен полярографич. метод определения Cu^{+}, дающий возможность одновременного определения Cu^{2+}. Результаты полярографич. определения Cu^{+} хорошо согласуются с данными, полученными титриметрич. методом, и могут служить для контроля последнего. Полярографирование производят на фоне 1 н. NH_4OH + 1 н. NH_4Cl. Н. Полянский

7570. **Определение небольших количеств меди в технической гидроокиси натрия. Заремба** (Oznaczanie małych zawartości miedzi w technicznym wodorotlenku sodu. Zaremba Janina), Chem. anal., 1956, 1, № 2—3, 184—187 (польск.; рез. русск., нем.)

Описан полярографич. метод определения 10^{-4}—10^{-2}% Cu в технич. р-рах NaOH. 5—10 *г* анализируемой пробы (12, 20, 40 или 50%-ный р-р NaOH) нейтрализуют азотной к-той (1 : 1), прибавляют желатину, разбавляют водой до 100 *мл*, пропускают N_2 для удаления O_2 и полярографируют. Продолжительность определения значительно меньше, чем при сероводородо-йодометрич. или электролитич. методах, а точность определения такая же. Введение избытка HNO_3 при нейтр-ции анализируемой пробы приводит к завышенным результатам. J. Codkowski

7571. **Новый метод микрохимического открытия серебра при помощи 1-родан-2,4-динитробензола. Бюргер** (Über einen neuen mikrochemischen Nachweis des Silbers mittels 1-Rhodan-2,4-Dinitrobenzol. Bürger K.), Mikrochim. acta, 1957, № 3-4, 310—312 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан новый метод открытия Ag, пригодный также для определения Ag из аммиачных р-ров. Cu, Hg, Sn и Pb в этих условиях с 1-родан-2,4-динитробензолом (I) не реагируют. Описаны свойства соли Ag с I, которая представляет собой кристаллич. иглы, нерастворимые в ацетоне, C_2H_5OH, этиловом эфире, бензоле и других р-рителях, но легко растворимые в пиридине; при 300° соль вспыхивает. При открытии Ag в р-рах несколько капель 5%-ного спирт. р-ра I нагревают в микростакане до кипения и вносят 1 каплю аммиачного р-ра анализируемой пробы; в присутствии Ag появляется оранжево-красный осадок. При определении Ag в руде последнюю предварительно растворяют в HNO_3, фильтруют и добавляют NH_4OH. Р. Ларина

7572. **Отделение бериллия от железа, алюминия и титана ионообменным методом и применение этого метода при анализе берилла. Надкарни, Варде, Атхавале** (The separafion of beryllium from iron, aluminium and titanium by ion exchange, and its application to the analysis of beryl. Nadkarni M. N., Varde M. S., Athavale V. T.), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 5, 421—425 (англ.; рез. нем., франц.)

При отделении Be от Al, Fe, Ca и P_2O_5 анализируемый р-р, содержащий комплексон III (I) и имеющий pH 2,5—4,5, пропускают через колонку с катионитом амберлит IR 120 в Na^{+}-форме (высота слоя 12 *см*, диам. 1,8 *см*; диаметр частиц катионита 0,4—0,6 *мм*) со скоростью 5—6 *мл/мин*, колонку промывают 0,5%-ным р-ром I, адсорбированный Be элюируют 3 н. р-ром HCl и определяют в элюате обычным весовым методом. В присутствии Ti к анализируемому р-ру прибавляют H_2O_2. При анализе берилла 0,5 *г* навески сплавляют 10 мин. в Pt-тигле с 2 *г* NaF, плав охлаждают, обрабатывают 5 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), выпаривают до прекращения выделения HF и H_2SiF_6, нагревают до удаления SO_3 и образования прозрачного плава, растворяют в 150—200 *мл* воды, добавляют 20 *мл* 10%-ного р-ра I, разбавляют до 400 *мл*, добавляют 10%-ный р-р NaOH до pH 3,5 и 1 *мл* H_2O_2 и пропускают через колонку с катионитом. Промывают колонку сначала 0,5%-ным р-ром (150 *мл*) I с pH 3,5, а затем водой (200 *мл*) и элюируют Be 3 н. р-ром HCl (150 *мл*). И. Рысс

7573. **Отделение и определение щелочноземельных элементов. Дрекопф, Винцен** (Beitrag zur gewichtsanalytischen Trennung der Erdalkalien. Drekopf Karl, Winzen Walter), Brennstoff-Chemie, 1957, 38, № 13-14, 208—212 (нем.)

При определении щел.-зем. элементов к фильтрату после отделения элементов группы H_2S и $(NH_4)_2S$, нейтрализованному аммиаком, прибавляют 5 *мл* 30%-ного р-ра CH_3COONH_4, 1—2 капли 2 н. CH_3COOH, нагревают до кипения, прибавляют при перемешивании 10%-ный р-р $(NH_4)_2CrO_4$ до желтой окраски р-ра и охлаждают. Через 2 часа выпавший осадок $BaCrO_4$ отфильтровывают и промывают 2%-ным р-ром CH_3COONH_4 до получения бесцветного фильтрата. Для полного отделения от Sr осадок $BaCrO_4$ растворяют в разб. HNO_3, нетрализуют аммиаком до появления мути, прибавляют 5 *мл* 30%-ного р-ра CH_3COONH_4, нагревают до кипения и охлаждают; через 2 часа $BaCrO_4$ отфильтровывают через фильтрующий тигель, промывают, высушивают при 600° и взвешивают. Фильтраты после отделения Ba упаривают до 100—150 *мл*, прибавляют 2 *г* NH_4Cl, подщелачивают аммиаком, нагревают до кипения, охлаждают до 80° и прибавляют горячий р-р $(NH_4)_2C_2O_4$ (насыщ. на холоду р-р) до полного осаждения Ca и Sr и сверх этого избыток 5 *мл*. Осадок отфильтровывают, промывают промывным р-ром (2 *мл* 24%-ного NH_4OH + 20 *мл* насыщ. р-ра $(NH_4)_2C_2O_4$ + 500 *мл* воды), высушивают, прокаливают при 800—850° и растворяют в разб. HCl. Полученный р-р нейтрализуют аммиаком, нагревают до 70—80° и прибавляют по каплям при перемешивании р-р $(NH_4)_2CO_3$ (96 *г* в 1 *л* воды) до полного осаждения Ca и Sr и сверх этого еще 5 *мл*. Осадок отфильтровывают, промывают и высушивают. 150 *мг* этого осадка в фарфоровой лодочке помещают в кварцевую трубку (длина 450 *мм*, диам. 9,7 *мм*) и нагревают 30 мин. в токе N_2 (скорость пропускания N_2 350 *мл/мин*) при 800 ± ±5°. В этих условиях $CaCO_3$ полностью разлагается с выделением CO_2, который улавливается; $SrCO_3$ остается без изменения. Из фильтратов после отделения Ca и Sr осаждают Mg с помощью Na_2HPO_4 и определяют в форме $Mg_2P_2O_7$. Ошибка определения (в %) Ba, Ca, Sr и Mg <1,0, <0,8, <0,6 и <1,6 соответственно. А. Немодрук

7574. **Исследование методов химического разделения кальция и стронция. Количественное определение обоих элементов в смесях Ca-Sr методом изотопного разбавления.** Л е л и а р т, Э к х а у т (Investigation of chemical separation methods for Ca and Sr. Quantitative determination of both elements in CaSr mixtures by the isotopic dilution method. L e l i a e r t G., E e c k h a u t J.), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 4, 311—320 (англ.; рез. нем., франц.)

С помощью радиоактивных индикаторов Ca^{45} и Sr^{89} изучена возможность разделения Ca и Sr различными методами. Установлено, что колич. разделение не достигается ни одним из известных методов, а получение удовлетворительных результатов при применении некоторых из них объясняется взаимной компенсацией ошибок. Для определения Ca и Sr в смесях их солей применен метод изотопного разбавления, дающий удовлетворительные результаты. К нейтр. р-ру нитратов Ca и Sr, содержащему известные кол-ва радиоактивных индикаторов Ca^{45} и Sr^{89}, прибавляют по каплям HNO_3 (уд. в. 1,51) до получения р-ра с уд. в. 1,45. Осадок $Sr(NO_3)_2$ отфильтровывают, растворяют и очищают двойным осаждением. Чистый осадок отфильтровывают, промывают азотной к-той (уд. в. 1,45), сушат при 135° и взвешивают в форме $Sr(NO_3)_2$. Фильтрат выпаривают досуха и остаток обрабатывают в течение 15 мин. 10 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,468) и отфильтровывают. Фильтрат, содержащий чистый $Ca(NO_3)_2$, выпаривают досуха в присутствии избытка H_2SO_4 и остаток взвешивают в форме $CaSO_4$. Содержание Ca и Sr рассчитывают по ф-ле: $G_x = G_d(S_d S_{exp} - 1)$, где G_d — вес добавленного индикатора, S_d — уд. активность индикатора, S_{exp} — уд. активность выделенного препарата. Удовлетворительные результаты получены также для полумикроколичеств Ca и Sr. В. Шубко

7575. **Комплексометрическое определение свободной окиси и гидроокиси кальция в присутствии кальция, связанного в форме силикатов, алюминатов и карбонатов.** С п л и т е к (Komplexometrické stanovení volného kysličníku a hydroxydu vápenatého vedle vápníku vázaného ve formě křemičitanu, hlinitanu auhličitanu. S p l i t e k R u d o l f), Hutnické listy, 1957, 12, № 6, 524—526 (чешск.; рез. русск., англ., франц., нем.)

Описан быстрый и точный метод определения CaO и $Ca(OH)_2$ в присутствии силиката, карбоната и алюмината Ca, основанный на способности смеси ацетоуксусного эфира (I) с изобутиловым спиртом (II) избирательно растворять только CaO и $Ca(OH)_2$. Навеску тонкоизмельченного анализируемого материала, содержащую $\leqslant$25 *мг* CaO + $Ca(OH)_2$, кипятят 1 час со смесью 3 *мл* I и 20 *мл* II с обратным холодильником, охлаждают и фильтруют. Колбу и нерастворившийся остаток промывают 4 раза по 5 *мл* II. Фильтрат с промывными водами обрабатывают 3 раза по 20 *мл* 0,1 н. HCl, к полученному солянокислому р-ру прибавляют 15 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, немного смеси мурексида с NaCl (1 : 100) и титруют ~0,05 *М* р-ром комплексона III до перехода розовой окраски р-ра в голубую. Продолжительность определения 1,5 часа. А. Немодрук

7576. **Пламеннофотометрическое определение малых количеств бария в материалах, содержащих сульфат бария.** П у н г о р, З а п п (Kis mennyiségü bárium lángfotometriás meghatározása báriumszulfát tartalmu anyagban. P u n g o r E r n ö, Z a p p E r i k a), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 6-7, 188—191 (венг.; рез. нем.)

Метод основан на применении H_2SiF_6, при этом на образующуюся H_2SO_4 действуют HJ, а $BaSiF_6$ переводится щавелевой к-той в $BaCO_3$. После растворения $BaCO_3$ в HCl, барий определяют на пламенном фотометре. Г. Кибисов

7577. **Полярографическое определение следовых количеств цинка в сульфате никеля.** К о л о д з е й ч а к у в н а (Polarograficzne oznaczanie śladowych ilości cynku w siarczanie niklu. K o ł o d z i e j c z a k ó w n a M a r i a), Chem. anal., 1956, 1, № 2-3, 169—179 (польск.; рез. русск., нем.)

Описан полярографич. метод определения 10^{-3} 10^{-1}% Zn в $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (I). 10 *г* $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют при нагревании в воде в присутствии 10 *мл* конц. HCl и р-р разбавляют водой до 100 *мл*. К 10 *мл* полученного р-ра прибавляют по каплям 10%-ный р-р KCN до исчезновения осадка, HCl до pH 4—5, 1 *г* CH_3COONa (pH р-ра становится 5—5,5) и экстрагируют р-ром дитизона в CCl_4. Экстракт встряхивают 2 раза с водой и 4 раза с HCl (1:3). Полученный солянокислый р-р, содержащий Zn, Cu и следы Ni, выпаривают сначала досуха, а затем с HNO_3 и H_2SO_4. Сухой остаток растворяют в 10 *мл* фонового электролита (0,1 *М* CH_3COOH + + 0,025 *м* KSCN) с pH 6, прибавляют желатину, удаляют O_2 и полярографируют. Ошибка определения <6 (относительных). J. Chodkowski

7578. **Определение избытка цинка в окиси цинка.** О л с о п п (The determination of excess of zinc in zinc. oxide. A l l s o p p H. J.), Analyst, 1957, 82, № 976, 474—483 (англ.)

Zn в окиси Zn определяют по кол-ву H_2, выделяющегося при действии HCl. Навеску 0,5 *г* тонкоизмельченной окиси Zn растворяют под вакуумом (<2 *мм* рт. ст.) в перегнанной HCl. Выделяющиеся газы переводят в аналитич. систему, содержащую Pt-нить и Pd-трубку. Часть H_2 сжигают при 600° над Pt имеющимся O_2, оставшаяся часть H_2 диффундирует в атмосферу через Pd-трубку при 350°. Из суммы падений давлений в обоих случаях находят общее кол-во H_2, по которому рассчитывают содержание Zn в ZnO. Метод стандартизован радиохимически; несмотря на то, что результаты, полученные по H_2, составляют ~70% от данных радиохим. метода, полагают, что метод является надежным. Чувствительность 0,1 ч. Zn в 1000 ч. ZnO. Приведены результаты анализа образцов, содержащих 0,2—18 ч. Zn на 1000 ч. ZnO. Воспроизводимость метода хорошая. Н. Будяк

7579. **Быстрый серийный метод определения цинка в предохранительных растворах для древесины.** В и л ь с о н (A rapid routine method for the determination of zinc in wood preservatives. W i l s o n W. J.), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 5, 419—420 (англ.; рез. нем., франц.)

К анализируемому р-ру, содержащему 20 *мг* Zn в 30—40 *мл*, прибавляют 10 *мл* 1%-ного р-ра глицина, 1 н. р-р NH_4OH до pH 6,7—7,5 (по бромтимоловому синему) и 5 *мл* 10%-ного р-ра Na_2HPO_4, нейтрализованного аммиаком по бромтимоловому синему, и кипятят до коагуляции осадка. Осадок отфильтровывают и промывают 1%-ным р-ром Na_2HPO_4 в 1%-ном глицине (pH 7). Фильтр помещают в стакан, в котором вели осаждение, прибавляют 3 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), 2 *г* $(NH_4)_2SO_4$ и 30 *мл* воды, нагревают до кипения и титруют р-ром $K_4[Fe(CN)_6]$ (21 *г/л*) (РЖХим, 1957, 54687). Метод применим для определения 0,3—0,6 *мг/мл* Zn в присутствии CrO_4^{2-} и Cu. Ф. Линкова

7580. **О некоторых методах определения кадмия. Аналитико-статистическое исследование.** Р о к о ш (O niektórych metodach oznaczania kadmu. (Studium analityczno - statystyczne). R o k o s z A n d r z e j), Zesz. nauk. Uniw. Jagiellońskiego, 1956, № 2, 93—123 (польск.; рез. русск., англ.)

Обсуждаются общие принципы определения точности и воспроизводимости результатов анализа. Вы-

числена точность некоторых методов определения Cd.
A. Hulanicki

7581. Новый быстрый метод определения кадмия Дик, Михай (O nouă metodă rapidă pentru dozarea cadmiului. Dick I., Mihai Fr.), Studii şi cercetări ştiinnţ. Acad. RPR. Baza Timişoara. Ser. ştiinţe chim., 1956, 3, № 1-2, 67—71 (рум.; рез. русск., франц.)

Описан метод, основанный на осаждении Cd^{2+} 5-нитробарбитуровой к-той и взвешивании полученного осадка $CdC_8H_4N_4O_6(NO_2)_2 \cdot 8H_2O$. Продолжительность определения 20 мин. Не мешает присутствие солей аммония. Осаждение Cd^{2+} возможно в кислой среде, что является преимуществом описанного метода по сравнению с классич. оксалатным.
Н. Полянский

7582. Количественное определение малых количеств ртути в форме йодида. Мокраняц, Миленкович (Prilog pitanju kvantitativnog određivanja malih količina žive u obliku jodida. Mokranjac Momčilo St., Milenkovic Dušan), Acta pharmac. jugosl., 1957, 7, № 1, 25—28 (сербо-хорв.; рез. франц., англ.)

Описан новый метод, основанный на электролитич. выделении Hg на поверхности Pt-сосуда или Pt-проволоки. Выделенную Hg обработкой небольшим кол-вом J_2 при комнатной т-ре переводят в Hg_2J_2, которую взвешивают на микровесах. Потерь Hg не наблюдается
М. Иванютин

7583. Комплексометрическое определение ртути в ртутных соединениях. I. Пршибил, Кёвеш (Higanyvegyületek higany — tartalmának komplexometriás meghátározasa I. Přibil Rudolef, Körös Endre), Acta pharmac. hung., 1957, 27, № 1-2, 1—4 (венг.; рез. нем.)

Описан метод, основанный на применении ксиленового оранжевого в качестве индикатора (РЖХим, 1957, 44807). Анализируемый р-р, содержащий 0,01—1 *мг-экв* Hg(2+) разбавляют до 20—100 *мл*, прибавляют буферный р-р (20%-ный р-р гексаметилентетрамина), 4—6 капли 0,1%-ного р-ра ксиленового оранжевого и титруют 0,05—0,005 M р-ром комплексона III до перехода красновато-фиолетовой окраски р-ра в желтую. Описанным методом легко определяются хорошо диссоциирующие соединения Hg (сульфат, нитрат) как в макро-, так и в микроколичествах. При определении хлорида получаются неточные результаты, поэтому в этом случае к р-ру предварительно добавляют избыток $AgNO_3$ и титруют немедленно (или р-ры хранят в темноте). Метод пригоден также для определения металлич. Hg и HgO, которые предварительно растворяют в HNO_3.
И. Криштофори

7584. Усовершенствованный метод определения ртути в воздухе поглощением раствором перманганата. Дру, Кинг (The determination of atmospheric mercury trapped in permanganate solutions: a modified method. Drew R. G., King E.), Analyst, 1957, 82, № 976, 461—467 (англ.)

Описан метод, основанный на пропускании определенного объема воздуха через барботер с кислым (pH⩽1) р-ром $KMnO_4$, восстановлении $KMnO_4$ при помощи H_2O_2 и последующем экстракционном титровании Hg 0,05%-ным хлороформным р-ром дитизона. Подробно описаны аппаратуры и методики. Приведены калибровочные графики для определения содержания Hg. Присутствие в воздухе Fe, Cu, Cr, Zn, Pb, Al, Cd, Mg и Ca уменьшает точность определения Hg, особенно при определении ⩽5 γ Hg. Погрешность метода от —1 до +3 γ Hg.
Н. Будяк

7585. Характеристика бензоинового комплексного соединения бора. Улучшенный флуорометрический метод определения бора. Уайт, Гофман (Characteristics of boron-benzoin complex. Jmproved fluorometric determination of boron. White Charles E., Hoffman Donald E.), Analyt. Chem. 1957, 29, № 7, 1105—1108 (англ.)

Бензоин (I) с B образует комплексное соединение (КС), интенсивность флуоресценции (ИФ) которого при действии УФ-света достигает максимума через 3 мин. после смешения реактивов и через 5 мин. начинает быстро ослабевать. С целью стабилизации КС изучено влияние 75 различных в-в (антиоксиданты, р-рители, неорганич. основания и соли, органич. амины, к-ты, альдегиды, оксисоединения и эфиры). Из исследованных в-в только глицин (II) и изопропиламин стабилизируют КС (II в течение 20 мин., изопропиламина — 30 мин.). Методом изомолярных серий установлено, что состав КС выражается соотношением B : I, равным 1 : 1. Спектр флуоресценции р-ров КС имеет сильную эмиссионную полосу при 450—520 *мμ*. Максимум светопоглощения КС при 370 *мμ*. При определении B к 1 *мл* анализируемого р-ра, содержащего 1—25 γ B, прибавляют 0,5 *мл* воды, 0,5 *мл* буферного р-ра II (50 *мл* р-ра, содержащего 7,505 *г* II и 5,85 *г* NaCl в 1 *л* воды, смешивают с 450 *мл* р-ра, содержащего 2 *г* NaOH в 500 *мл* воды), 16 *мл* C_2H_5OH, 3 *мл* 0,5%-ного р-ра I и разбавляют спиртом до 25 *мл*. Полученный р-р подвергают УФ-освещению; отсчет величины ИФ производят в течение 5—25 мин. после смешения реактивов.
А. Немодрук

7586. Улучшенный метод титриметрического определения бора в железе. Брюльман, Пьятти (Verbesserte titrimetrische Bestimmung von Bor in Eisenmetallen. Brühlmann Rolf, Piatti Luigi), Chimia, 1957, 11, № 7, 203—205 (нем.)

Улучшен известный метод, основанный на титровании р-ром NaOH маннитоборной к-ты, которая образуется после прибавления к анализируемому р-ру маннита. 10 *г* железа (чугуна, стали) растворяют в 60 *мл* HCl (1 : 1), прибавляют 30 *мл* 15%-ной H_2O_2, кипятят с обратным холодильником, добавляют 10 *г* $ZnCl_2$ и отгоняют с прямым холодильником до повышения т-ры остатка до 120°. Дистиллат собирают в приемник, содержащий 2 *г* NaOH в 10 *мл* воды. Остаток охлаждают до 70°, прибавляют 40 *мл* CH_3OH и отгоняют до повышения т-ры до 110°. Отгонку повторяют еще 2 раза с прибавлением до 30 *мл* CH_3OH. Дистиллат нагревают на водяной бане до удаления CH_3OH, прибавляют 20 *мл* горячего насыщ. р-ра $Ba(OH)_2$ и упаривают почти досуха. Остаток растворяют в 30 *мл* воды, прибавляют немного Na_2O_2 и нагревают 5—10 мин. на водяной бане, фильтруют и промывают. К фильтрату прибавляют несколько капель нафтолфталеина и нейтрализуют разб. соляной к-той. pH р-ра с помощью pH-метра устанавливают на уровне 7,50, прибавляют 5 *г* маннита и титруют 0,02 н. р-ром NaOH до pH 7,50. Титруемый р-р должен содержать 0,02—1 *мг* B. Ошибка ±0,0001%.
А. Немодрук

7587. Определение следов бора в легких сплавах с высоким содержанием кремния. Шарнбек (Bestimmung von Bor-Spuren in Leichtmetallegierungen mit hohem Siliciumgehalt. Scharrnbeck Christian), Chem. Technik, 1957, 9, № 7, 416—418 (нем.)

0,5 *г* анализируемого Al-сплава растворяют в 8 *мл* 25%-ного р-ра NaOH в кварцевом или серебряном стакане, полученный р-р переводят в мерную колбу емк. 50 *мл*, содержащую 15 *мл* конц. HCl. После растворения выпавшего осадка р-р доводят водой до метки, отбирают 5 *мл* в колбу емк. 100 *мл* и медленно прибавляют рассчитанное кол-во олеума (до получения необходимой конц-ии H_2SO_4, равной ~93%) при постоянном охлаждении. Добавляют несколько кристаллов $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, 3 *мл* р-ра хинализарина (10 *мг* реактива в 100 *мл* конц. H_2SO_4) и через 20 мин. фотометрируют. Опреде-

...лют 0,001—0,1% В. Продолжительность анализа 1 час. Абс. ошибка при <0,007% В составляет 0,001% при >0,007% В 0,002%. Н. Будяк

7588. **Определение содержания бора нейтронным методом в полевых условиях. Христианов В. К., Панов Г. И., Чернова А. А.,** Геохимия, 1957, № 2, 95—101 (рез. англ.)

Описан метод определения В в В-содержащих породах (БП) с помощью сконструированной авторами установки в двух вариантах: лабораторном и полевом. Метод основан на использовании высокого эффективного сечения захвата тепловых нейтронов бором, превышающего на несколько порядков сечение захвата тепловых нейтронов ядрами основных породообразующих элементов; при просвечивании БП нейтронами наблюдается ослабление потока нейтронов, пропорциональное содержанию В в БП. При определении В этим методом, состоящим в измерении образца БП относительно такого же образца, не содержащего В, не требуется предварительной хим. обработки БП. Ошибка за счет различия в составе эталонов и анализируемых БП не превышает 0,15% B_2O_3, а при удовлетворительном их подборе разрешающая сила метода возрастает до 0,03% B_2O_3. Воспроизводимость результатов при содержании >0,5% B_2O_3 составляет ±10%; ошибка определения (по сравнению с хим. методами анализа) ~20%. За ~8 час. можно выполнить 100 анализов. А. Немодрук

7589. **Бесстружковый способ открытия алюминия в сплавах. Голубцова Р. Б.,** Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 3, 420 (рез. англ.)

При быстрой идентификации Al в сплавах бесстружковым методом на обезжиренную и зачищенную (наждачной бумагой) поверхность сплава наносят 1 каплю конц. HCl и через 1—2 мин. смывают с помощью 1,5—2 *мл* воды в фарфоровую чашку и р-р выпаривают досуха. К остатку прибавляют 3 капли воды, 1 каплю конц. HCl, 8 капель 0,005%-ного р-ра арсеназо (I) и 8 капель 25%-ного р-ра уротропина. В присутствии Al розовая окраска р-ра переходит в фиолетовую. Контрольная проба при аналогичной обработке остается розовой. Металлич. Al, дюралюминий, Mg-сплавы типа МА 5 (8—10% Al) и сплавы Ni-Al (4% и 10% Al) дают цветную р-цию с I, в то время как металлич. Ni и Mg, содержащие незначительные кол-ва Al, не дают этой р-ции. При открытии Al в сплавах Fe-Al (12% Al) перед прибавлением р-ра I Fe(3+) восстанавливают аскорбиновой к-той. А. Немодрук

7590. **Флуоресценция церия в перлах фторида натрия. Белегишанина** (Флуоресценција цера у растопу Ce — NaF. Белегишанин Наталија), Гласник Хем. друшт., 1956, 21, № 5, 271—276 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Соединения Ce в перлах NaF вызывают флуоресценцию в области 430—600 *mμ* с максимумом интенсивности при 470 и 517 *mμ*. Флуоресценция Ce позволяет осуществить его колич. определение в присутствии редкоземельных элементов, Y и Th, которые при соответствующем разбавлении не влияют на флуоресценцию Ce. Если присутствует U, то его необходимо предварительно отделить. М. Иванютин

7591. **Определение отношения плутония к урану в урановой смоляной руде. Старик И. Е., Ратнер А. П., Пасвик М. А., Гинзбург Ф. Л.,** Геохимия, 1957, № 2, 142—146 (рез. англ.)

С применением радиоактивных индикаторов исследованы методы отделения Pu от Pa, Ra, Po и изотопов Th соосаждением Pu с диацетатом уранила и экстрагированием диэтиловым эфиром. Полученные результаты использованы для разработки схемы выделения Pu из урановой смоляной руды (УСР) комбинированием обоих методов. Из 2 *кг* УСР, содержащей 43,5% U, выделен Pu-239 с хим. выходом 33,3%. Для контроля за хим. выходом Pu-239 в рудный р-р в качестве индикатора вводили Pu-238. Идентификация по энергии α-частиц показала, что в выделенном препарате, содержащем Pu-238 и Pu-239, другие α-излучатели отсутствуют (с точностью до 2,5%). Установлено, что отношение Pu-239 к U в исследованной УСР составляет $(2 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-11}$. А. Немодрук

7592. **Определение одновалентного таллия методом радиометрического титрования тетрафенилборнатрием. Сиротина И. А., Алимарин И. П.,** Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 3, 367—371 (рез. англ.)

К анализируемому р-ру (АР) прибавляют р-р радиоактивного индикатора Tl^{204}, устанавливают pH р-ра на уровне ~5 и с помощью шприца через микрофильтровальную трубку засасывают 2—2,5 *мл* АР в стеклянный резервуар, помещенный в Pb-домик, и измеряют активность. Р-р вновь выливают в стаканчик, прибавляют порцию р-ра тетрафенилборнатрия и снова измеряют активность. На основе полученных данных строят график титрования и точку эквивалентности определяют графически. Многие 2-валентные элементы (Cu, Cd, Zn, Pd, In, Fe) разрушают тетрафенилборнатрий и мешают определению Tl. Для устранения влияния этих элементов к АР прибавляют насыщ. р-р комплексона III. При определении 0,1—6 *мг* Tl ошибка 2—4%. Продолжительность определения 20—30 мин. Метод применен для определения Tl в рудах и продуктах их переработки, содержащих 0,01—0,1% Tl. А. Немодрук

7593. **Полярографическое определение германия в минералах и германиевых концентратах. Совенье, Дейкартс** (Dosage polarographique du germanium dans des mineris. Sauvenier Gh., Duyckaerts G.), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 6, 592—596 (франц.; рез. нем., англ.)

Ge экстрагируют в форме $GeCl_4$ четыреххлористым углеродом и затем определяют полярографически. В результате изучения коэф. распределения $GeCl_4$ между CCl_4 и водн. р-рами при различной конц-ии HCl и различных кол-вах Ge найдены оптимальные условия колич. экстрагирования Ge с целью его отделения и концентрирования. Метод проверен при анализе ряда технич. материалов сложного состава, в которых содержание Ge колебалось от 0,001% до нескольких процентов. Полученные результаты воспроизводимы в пределах 0,5—2,0%. М. Иванютин

7594. **Определение свинца в воздухе и биологических жидкостях. Мечерли, Лилли, Уитман** (The determination of lead in air and in biological material. Mecherly Patricia A., Lilly A., Whitman N. E.), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1957, 8, № 2, 161—164 (англ.)

В известном дитизоновом методе определения Pb с целью повышения быстроты и точности анализа визуальное колориметрирование заменено фотометрированием с зеленым светофильтром корнинг 4010. Описаны специально изготовленные аппараты для подготовки проб и экстрагирования дитизонового комплекса Pb, которые могут применяться и при других аналитич. методах. При определении Pb в воздухе, крови и моче получены удовлетворительные результаты; продолжительность определения сокращена на 25%. А. Бамдас

7595. **Полярографическое определение окислов свинца в металлическом свинце. Загурский** (Polarograficzne oznaczanie ołowiu utlenionego w ołowiu metalicznym. Zagórski Zbigniew), Chem. anal., 1956, 1, № 2-3, 188—198 (польск.; рез. русск., англ.)

Анализируемый свинец растворяют в ртути, плавающие на поверхности амальгамы (А) окислы Pb растворяют...

ряют в 0,4 *н.* HCl и полученный р-р полярографируют в определенные промежутки времени (t). Ввиду медленного перехода Pb из A в р-р результаты полярографирования графически экстраполируют до $t = 0$, при этом учитывают поправки на уменьшающийся (вследствие отбора проб) объем р-ра над A. Определяемое таким образом кол-во Pb соответствует содержанию окислов Pb в анализируемом образце металлич. свинца При определении $\geqslant 10$ *г* окислов Pb на 1 *г* Pb получаются хорошие результаты. J. Chodkowski

7596. Количественное определение циркония фитином. Алимарин И. П., Козель Л. З., Химия редких элементов, вып. 3, 1957, 114—118

Фитин (инозитпирофосфат) образует с Zr малорастворимое соединение — фитинат Zr. Осадок растворяется лишь в $H_2C_2O_4$ и NaF вследствие образования комплексных соединений. Фитинат циркония при 1000—1050° переходит в метатрифосфат циркония $Zr_2P_6O_{19}$, который удовлетворяет требованиям весовой формы. Разработан метод колич. определения Zr фитином, который пригоден для его определения в сплавах и сталях. М. Иванютин

7597. Спектрофотометрическое определение ванадия в стали. Сколс (The absorptiometric determination of vanadium in steel. Scholes P. H.), Analyst, 1957, **82**, № 976, 525—528 (англ.)

0,5 *г* стали растворяют в 25 *мл* смеси $H_2SO_4 + H_3PO_4$ (150 *мл* H_2SO_4 + 150 *мл* H_3PO_4 + 600 *мл* воды), окисляют HNO_3, р-р выпаривают до белых паров, охлаждают и разбавляют до 100 *мл*. Отбирают 2 аликвотные порции р-ра по 10 *мл*. К 1-й аликвотной порции р-ра прибавляют по каплям 0,01 н. $KMnO_4$ до розового окрашивания и еще 2 капли, добавляют 20 *мл* H_3PO_4 (1 : 2), 5 *мл* 0,25 *M* Na_2WO_4, разбавляют до 50 *мл*, кипятят на слабом огне 5 мин., охлаждают, разбавляют до 50 *мл*, перемешивают и через 30 мин. фотометрируют. 2-ю аликвотную порцию р-ра обрабатывают аналогичным образом, исключая прибавление р-ра Na_2WO_4, и используют в качестве р-ра сравнения. Так как Fe также образует окрашенное соединение, то готовят контрольный р-р Fe, не содержащий V, и величину оптич. плотности этого р-ра вычитывают из величины оптич. плотности анализируемого р-ра. Содержание V находят графически. При наличии W не пользуются р-ром сравнения, и измеряют оптич. плотность испытуемого р-ра и вычисляют из нее сумму оптич. плотностей контрольного р-ра Fe и контрольного р-ра Cr. Н. Будяк

7598. Определение тантала в присутствии ниобия осаждением при помощи N-бензоил-N-фенилгидроксиламина. Мошир, Шварберг (Tantalum determination in presence of niobium by precipitation with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine. Moshier Ross W., Schwarberg James E.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 6, 947—951 (англ.)

Описан весовой метод определения Ta в присутствии Nb, Zr и Ti, основанный на осаждении Ta при помощи N-бензоил-N-фенилгидроксиламина (I). Навеску, содержащую 0,050—0,10 *г* Ta_2O_5, растворяют в Pt-тигле при нагревании с 5 *мл* конц. HF, прибавляют 3 *мл* 50%-ной H_2SO_4, нагревают до появления паров SO_3, охлаждают, прибавляют 2 *мл* 4 н. HF и переносят в полиэтиленовый стакан емк. ~400 *мл*, содержащий 185 *мл* воды и 2 *мл* 2 н. HF. Тигель споласкивают 2 раза по 0,5 *мл* 4 н. HF, сливая промывные воды в тот же стакан. Затем в стакан прибавляют 100 *мл* нагретого до кипения 0,4%-ного р-ра I и выдерживают 2,5 часа на водяной бане при комнатной т-ре. Выпавший осадок отфильтровывают, стенки колбы смывают 4 раза 0,06%-ным р-ром I, осадок на фильтре промывают 4 раза тем же промывным р-ром, высушивают и прокаливают 2 часа при 900°. В присутствии <10 *мг* Nb_2O_5 проводят двойное осаждение, а при большем содержании Nb_2O_5 необходимо тройное осаждение. Ошибка определения ~0,2 *мг* Ta_2O_5. В присутствии Mo и W их предварительно отделяют, осаждая Ta, Nb, Ti и Zr купфероном и промывая осадок 5%-ным р-ром NH_4OH. А. Немодрук

7599. Открытие и фотометрическое определение иона CrO_4^{2-} при помощи *о*-дианизидина. Бускаронс, Артигас (Detection and colorimetric determination of the CrO_4^{-2} ion with o-dianisidine. Buscaróns F., Artigas J.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 5, 452—454 (англ.; рез. нем., франц.)

Коэффициент экстинкции окрашенного продукта взаимодействия CrO_4^{2-} с *о*-дианизидином (I) в области 470—480 *мμ* резко возрастает при pH $<2,8$ и остается постоянным при pH 1,2—2,7. Красная окраска р-ра достигает максимума интенсивности в течение 5 мин. и не изменяется в течение следующих 20 мин.; максимум светопоглощения лежит при 450 *мμ*. Закон Бера соблюдается при $>0,6$ *γ/мл* Cr. При определении CrO_4^{2-} к анализируемому р-ру прибавляют 0,5 *мл* 1%-ного уксуснокислого р-ра I и 2 *мл* 2 н. H_2SO_4, через 5 мин. р-р разбавляют до 25 *мл* и фотометрируют при 450 *мμ*. Точность определения 1,5%. При качеств. открытии CrO_4^{2-} к анализируемому р-ру в микропробирке прибавляют несколько капель уксуснокислого р-ра I; в присутствии CrO_4^{2-} появляется синяя окраска или осадок; при pH $<2,8$ осадок растворяется и р-р краснеет, чувствительность метода $1 : 2 \cdot 10^6$ ($1 : 10^5$ при капельном методе открытия). Al^{3+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+} и Zn^{2+} не мешают открытию CrO_4^{2-}; Sb, Sn и Pt несколько снижают чувствительность р-ции; Au^{3+}, Ce^{4+}, OsO_4^{2-}, VO_3^- и $Fe(CN)_6^{3-}$ мешают (реагируют с I). Помехи, вызываемые присутствием Fe^{3+}, устраняются прибавлением F^-. И. Рысс.

7600. Амперометрическое определение молибдена. Пешкова В. М., Галлай З. А., Алексеева Н. Н., Химия редких элементов, вып. 3, 1957, 119—130

Описан метод амперометрич. титрования Mo(6+) р-ром Cr(2+). Mo(6+) количественно восстанавливается до Mo(5+) на фоне 4 н. HCl, 4 н. H_2SO_4 и H_3PO_4. Применяют вращающийся Pt-микроанод. Определению Mo не мешают Mn, Zn, Al, Cr, Co и другие металлы. Возможно определение Mo в присутствии Ti при соотношении Mo : Ti, равном 1 : 4, и в присутствии W при соотношении Mo : W, равном 1 : 15. Установлено, что W(6+) в чистых р-рах можно определять количественно на фоне 7 н. HCl. Описан также метод определения Mo в р-ре, содержащем Fe в соотношении Fe : Mo, равном 10 : 1. При больших соотношениях Fe : Mo производят хроматографич. разделение Fe и Mo. Показана применимость амперометрич. метода для определения Mo в ферромолибдене и сталях. М. Иванютин

7601. Определение молибдена в сплавах титан-молибден с помощью ионообменной хроматографии. Харламов И. П., Яковлев П. Я., Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 5, 535—536

Перед определением Mo в сплавах Ti-Mo предварительно производят разделение на сульфоугле (I) и Al_2O_3 (II). Из кислого р-ра I адсорбирует предпочтительно катион MoO_2^{2+} и в меньшей степени катионы TiO^{2+}, VO^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+} и Ni^{2+}. При разделении на II использовано свойство элементов подгруппы Fe образовывать в аммиачной среде комплексные соединения с винной (III) и лимонной (IV) к-тами, хорошо адсорбирующиеся на II; Mo в этих условиях не адсорбируется. Навеску анализируемого сплава растворяют в 10%-ной H_2SO_4, прибавляют 1—2 капли конц. HNO_3, р-р упаривают до появления паров SO_3, разбавляют водой до получения конц-ии H_2SO_4 в р-ре 5—6%, пропускают со скоростью 5 *мл/мин* через колон-

ку (диам. 16 *мм*), содержащую 25 *г* I в H-форме, и промывают до отрицательной р-ции Ti в фильтрате. Mo вымывают 5%-ным р-ром NH_4OH (150 *мл*), р-р сначала нейтрализуют конц. серной к-той, а затем добавляют еще 5 *мл* H_2SO_4, нагревают до 80—100°, прибавляют насыщ. р-р $KMnO_4$ до появления малиновой окраски, упаривают до 80—100 *мл*, охлаждают, пропускают через Zn-редуктор и восстановленный Mo(3+) оттитровывают 0,05 н. р-ром $KMnO_4$ в атмосфере N_2 или CO_2. Для выделения Mo на II анализируемый р-р упаривают до паров SO_3, разбавляют водой до 500 *мл*, отбирают 25 *мл* р-ра (50—200 *мг* Mo), прибавляют 0,5 *мл* 5%-ного р-ра III или IV, нейтрализуют р-ром NH_4OH (по конго красному), добавляют избыток (1—2 капли) NH_4OH, пропускают через колонку (диам. 16 *мм*), содержащую II (слой 4—5 *см*) и промывают 0,5%-ным р-ром NH_4OH (30 *мл*). Фильтрат и промывные воды нейтрализуют конц. соляной к-той, добавляют избыток (10 *мл*) HCl, вводят 12—15 *мл* 10%-ного р-ра KSCN, 5 *мл* 10%-ного р-ра $SnCl_2$, разбавляют водой до 100 *мл* и фотометрируют с голубым светофильтром. При разделении на I и II ошибка определения Mo <1,5% и <3% соответственно. А. Немодрук

7602. О фотометрическом определении вольфрама и молибдена в виде роданидных комплексов. Бабко А. К., Драко О. Ф., Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 3, 342—348 (рез. англ.)

Изучены условия фотометрич. определения Mo и W в форме их роданидных комплексов (РК). Установлено, что окрашенные РК образуются при восстановлении W(6+) до W(5+) и более низких валентных состояний, причем оптич. плотность (ОП) этих р-ров не изменяется с изменением валентного состояния в пределах W(5+)—W(3+). ОП р-ров РК Mo имеет максим. значение для Mo(5+) и резко уменьшается при восстановлении Mo до более низких валентных состояний. Сравнение кривых зависимости мол. коэф. экстинкции (*E*) р-ров РК Mo и W от длины волны показало, что *E* для Mo и W при 436 *мμ* почти равны, а при 500 *мμ* *E* для Mo в ~25 раз выше, чем для W. В связи с этим для уменьшения влияния W на определение Mo рекомендуется ОП р-ров измерять при 500 *мμ*. Найдено, что в ⩾0,3 *M* р-ре NH_4SCN Mo(5+) почти полностью связывается в окрашенный РК, в то время как полное связывание W(5+) происходит в 1,5 *M* р-ре NH_4SCN. Увеличение конц-ии NH_4SCN (>0,6*M*) приводит к падению ОП р-ров РК Mo(5+). Избыток $SnCl_2$ во всех случаях вызывает ослабление ОП р-ров РК Mo, поэтому для восстановления Mo (6+) рекомендуется применять более слабые восстановители (тиомочевина). На основании полученных данных разработаны фотометрич. методы определения W и Mo при их совместном присутствии. А. Немодрук

7603. Спектрофотометрическое определение урана в растворах улучшенным роданидным методом. Таккер (The absorptiometric determination of uranium in solutions by an improved thiocyanate method. Tucker H. T.), Analyst, 1957, 82, № 976, 529—530 (англ.)

Описан быстрый спектрофотометрич. метод определения U в р-рах хлорида или сульфата U в присутствии Fe^{3+} с применением для восстановления Fe^{3+} аскорбиновой к-ты. К аликвотной порции анализируемого р-ра, содержащего ~1 *мг* U, добавляют 5 *мл* 2%-ного р-ра *l*-аскорбиновой к-ты, встряхивают, прибавляют 7 *мл* 50%-ного р-ра NH_4SCN, разбавляют водой до 25 *мл* и фотометрируют при 365 *мμ*. Контрольный опыт обязателен. Содержание U находят по калибровочному графику. Метод применим для р-ров U, содержащих небольшие кол-ва примесей. Определению мешают Mo, V, Ti, Cr, O и Ru. Н. Будяк

7604. Бромгелиантиновый метод определения марганца в высоколегированных сталях и дюралюмине. Гейн Л. Т., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 3, 422—423 (рез. англ.)

Описан метод, основанный на способности Mn(7+) окислять Br^- до свободного Br_2, который затем оттитровывают р-ром метилового оранжевого (I). При анализе чугуна, дюралюминия, а также простой и малолегированной сталей ~0,2 *г* образца (0,1—1,5% Mn) растворяют в 20—30 *мл* смеси к-т, содержащей 200 *мл* конц. H_2SO_4 и 50 *мл* H_3PO_4 (уд. в. 1,62) в 1 *л*. Высоколегированные стали растворяют в 20—30 *мл* смеси к-т, содержащей 250 *мл* конц. H_2SO_4 и 200 *мл* H_3PO_4 (уд. в. 1,62) в 1 л. К полученным р-рам прибавляют конц. HNO_3 до прекращения вспенивания, нагревают до удаления окислов N, разбавляют водой до 100 *мл*, нагревают до 80°, прибавляют 2—4 капли 0,1 н. $AgNO_3$ и 10—30 *мл* 1 *M* $(NH_4)_2S_2O_8$, нагревают до полного разложения избытка $(NH_4)_2S_2O_8$, разбавляют водой до получения кислотности р-ра ⩽1,5 н. (по H_2SO_4), в случае значительного содержания Cr до ⩽ 1,0 н.), прибавляют 2—5 *мл* 10%-ного р-ра KBr и выделившийся Br оттитровывают ~0,4%-ным р-ром I до появления розовой окраски. А. Немодрук

7605. Применение какотелина в качестве окислительно-восстановительного индикатора перед оксидиметрическим определением железа. Хьюм, Кольтгофф (The use of cacotheline as an oxidationreduction indicator before the volumetric oxidation of iron. Hume David N., Kolthoff I. M.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 5, 415—418 (англ.; рез. нем., франц.)

Описан метод определения Fe^{3+} оксидиметрич. титрованием 0,1 н. р-ром $Ce(SO_4)_2$ после восстановления Fe^{3+} с помощью $SnCl_2$ при т-ре кипения и удаления избытка $SnCl_2$ титрованием 0,02—0,03 н. р-ром $Ce(SO_4)_2$ в присутствии какотелина в качестве индикатора (прибавляют 3—5 капель суспензии 0,5 *г* какотелина в 50 *мл* воды). Метод по точности не уступает классическому. Присутствие небольших кол-в Ti и V не мешает титрованию. К. Яцимирский

7606. Спектрофотометрическое определение следов железа в висмуте. Холмс (The absorptiometric determination of traces of iron in bismuth. Holmes D. G.), Analyst, 1957, **82**, № 976, 528—529 (англ.)

Установлено, что наличие Bi не мешает определению Fe с помощью *o*-фенантролина в присутствии комплексона III. Навеску образца (до 2 *г*) растворяют в HNO_3, выпаривают досуха 3 раза с HCl, прибавляют по каплям HCl до растворения остатка, 1 *мл* 5%-ного р-ра $NH_2OH \cdot HCl$ и смесь 10 *мл* 0,1 *M* р-ра комплексона III + 30 *мл* 50%-ного р-ра цитрата Na + 2 *мл* 0,25%-ного р-ра *o*-фенантролина, разбавляют водой до 100 *мл*, перемешивают и через 1 час фотометрируют. Контрольный опыт обязателен. Содержание Fe находят по калибровочному графику. Н. Будяк

7607. Колориметрическое определение Fe_2O_3 в каучуках и вулканизатах. Богина Л. Л., Мартюхина И. П., Легкая пром-сть, 1957, № 6, 31—32

Описан метод, основанный на применении сульфосалициловой к-ты (I). 1 *г* анализируемого материала озоляют, золу смывают 20 *мл* горячего р-ра HCl (1 : 3) и 10—15 *мл* горячей воды, кипятят до полного растворения окислов Fe, полученный р-р фильтруют и фильтр промывают 3—4 раза горячей водой. К фильтрату с промывными водами прибавляют 10 *мл* 5%-ного р-ра NH_4Cl, 25 *мл* 10%-ного р-ра I и нейтрализуют сначала несколькими каплями 40%-ного р-ра NaOH, а затем добавляют 0,5 н. NaOH до желтой окраски р-ра, разбавляют водой до 100 *мл*, перемешивают и через 15 мин. фотометрируют с зеленым светофильтром, используя

в качестве р-ра сравнения воду. Содержание Fe находят по калибровочному графику. Присутствие небольших кол-в Mn, Al и Ca не мешает; присутствие Cu мешает.

А. Немодрук

7608. Микрованадатометрическое определение никеля. Верди-Заде А. А., Тр. Азерб. гос. заочн. пед. ин-та, Азәрб. девләт гияби пед. инст. әсәрләри, 1957, 4, № 1, 77—81 (рез. азерб.)

Описаны результаты качеств. открытия и колич. (весового и титриметрич.) определения Ni с применением гексаванадиевой к-ты (I). Установлено, что при взаимодействии $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$ с I в присутствии аммониевых солей образуется комплексное соединение $[Ni(NH_3)_4]V_6O_{16}$ или смесь $[Ni(NH_3)_4]V_6O_{16}$ с $[Ni(NH_3)_6]V_6O_{16}$. Изучены физ. свойства полученного соединения. Открываемый минимум 6 γ/*мл* Ni. При весовом определении Ni к 1 *мл* анализируемого р-ра прибавляют 0,3 *мл* насыщ. р-ра соли аммония, р-р I до конц-ии 0,03—0,035 н. и 2—2,5 *мл* 20%-ного NH_4OH, через 3—4 мин. фильтруют, промывают осадок 5—6 раз смесью (2 : 1) C_2H_5OH с водой, прокаливают при 500—580° и взвешивают в форме $NiO \cdot 3V_2O_5$. При титриметрич. определении Ni осадок комплексного соединения растворяют в 20—25 *мл* H_2SO_4 (1 : 6) и титруют р-ром соли Мора в присутствии фенилантраниловой к-ты. Результаты удовлетворительны.

В. Шубко

7609. Быстрое фотометрическое определение никеля при помощи диметилглиоксима. Доубек (Rychlé fotometrické stanovení niklu pomocí diacetyldioximu. Doubek Ladislav), Hutnické listy, 1957, 12, № 5, 430—432 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

При определении Ni в технич. Fe 0,5 *г* анализируемой пробы (<2,5% Ni) растворяют в 20—40 *мл* царской водки, разбавляют водой до 250 *мл*, отбирают 10 *мл* прозрачного р-ра (р-р в случае надобности фильтруют) прибавляют 10 *мл* 1/32,1 н. р-ра J_2 и 25 *мл* щел. р-ра тартрата Na (50 *г* NaOH и 40 *г* винной к-ты в 1 *л*) и разбавляют водой (22—25°) до 100 *мл*. С другими 10 *мл* анализируемого р-ра поступают аналогично, только вместо тартрата Na к р-ру прибавляют 25 *мл* щел. р-ра диметилглиоксима (I) (1,5 *г* Na-соли I в 500 *мл* р-ра тартрата Na). Через 8 мин. фотометрируют 2-й р-р с зеленым светофильтром S 53, используя в качестве р-ра сравнения 1-й р-р. Погрешность метода ±1%; продолжительность определения 12—20 мин. При использовании р-ра I, нагретого до 40°, максимум интенсивности окраски достигается через 1 мин. При анализе технич. Fe, содержащего много карбида Cr, анализируемую пробу растворяют в 20 *мл* HCl и Cr окисляют азотной к-той (5 *мл*). При определении Ni в Cu-сплавах используют аммиачный фильтрат после выделения гидратов окиси Fe и Al, который затем подкисляют соляной к-той. Присутствие <20 *мг* Fe, <0,2 *мг* Cu и <0,5 *мг* Mn не мешает определению.

Н. Туркевич

7610. Новый комплексометрический метод определения никеля в ваннах для никелирования, содержащих кобальт. Исида, Кува (E.D.T.A. によるコバルト共存の光澤ニッケルメッキ液中のニッケル定量法. 石田武男, 桑義彦), 金屬表面技術, Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, 8, № 2, 4—7 (японск.; рез. англ.)

Описан метод, основанный на использовании различной прочности комплексных соединений Ni и Co с комплексоном III. К анализируемому р-ру добавляют известное кол-во 0,05 *М* р-ра комплексона III (в небольшом избытке), несколько капель р-ра ализарина S и избыток комплексона III оттитровывают 0,05 *М* р-ром $Th(NO_3)_4$ до перехода желтой окраски р-ра в красную. При определении 70—100 *мг* Ni в присутствии до 20 *мг* Co ошибка <1,0%. Метод отличается высокой точностью, простотой и быстротой выполнения.

А. Немодрук

7611. Высокочастотное определение ферромагнитных металлов. Шмидт (High-frequency determination of ferromagnetic metals. Schmidt Francis J.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 7, 1060—1062 (англ.)

Описан метод, основанный на определении магнитной проницаемости анализируемых образцов (АО). Магнитная проницаемость АО определяется измерением ее влияния на проводимость индукционной катушки (ИК), составляющей часть высокочастотного колебательного контура. Определяемые металлы (Fe, Co и Ni), содержащиеся в АО в виде окислов, предварительно восстанавливают до свободных металлов. Прибор калибруют с помощью образцов с известным содержанием определяемого металла. АО служат в качестве стержней в ИК. Результаты определения Ni в АО, содержащих 83,5—89,8% Ni, хорошо совпадают с данными, полученными с применением диметилглиоксима (максим. расхождение 0,38%). Ошибка в весе АО (700 *г*) в 1% вызывает ошибку определения 0,2%; колебание в плотности АО в 1% обусловливает ошибку определения 0,03%.

А. Немодрук

7612. Диаллилдитиокарбамидогидразин как аналитический реактив. Определение палладия и отделение его от никеля. Сен-Сарма (Diallyl-dithiocarbamidohydrazine as an analytical reagent: determination of palladium and its separation from nickel. Sen Sarma K. P.), Sci. and Culture, 1957, 22, № 11, 635 (англ.)

Палладий количественно осаждается р-ром диаллилдитиокарбамидогидразина при pH 3,1—4,5. Образующееся соединение промывают водой, затем ацетоном и сушат при 105°. Состав соединения отвечает ф-ле $Pd(C_8H_{12}N_4S) \cdot H_2O$. При отделении Pd от Ni и других элементов добавляют цитрат и комплексон. По аналитич. качествам реактив приближается к диметилглиоксиму.

В. Шленская

7613. Амперометрическое титрование палладия при помощи некоторых органических реактивов с применением вращающегося платинового электрода. Бардин М. Б., Ляликов Ю. С., Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 3, 390—394 (рез. англ.)

Анализируемый р-р $PdCl_2$ разбавляют 0,1 н. р-ром $NaNO_3$ (фон) до 10 *мл*, переносят в полярографич. ячейку и пропускают N_2 для удаления O_2. Затем включают мотор и при 0,9—1,0 *в* титруют р-ром реактива. Силу тока регистрируют через 45 сек. после прибавления реактива. Конечную точку титрования определяют графически. Установлено, что α-фурилдиоксим (I) не восстанавливается на твердом электроде и при титровании Pd 0,01 *М* водн. р-ром I на фоне 0,1 *М* р-ра $NaNO_3$ получаются хорошо воспроизводимые результаты (отклонение от среднего значения <2%). При титровании 10^{-4}—10^{-2} *М* р-ров $PdCl_2$ ошибка 2—3%. На 1 атом Pd приходится 2 молекулы I. Показана возможность титрования Pd и водн. р-рами диметилглиоксима, водн. р-рами диметилглиоксимата Na и β-фурфуральдоксима и уксуснокислым р-ром 8-оксихинолина. Титрование Pd 0,01 *М* р-ром α-нитрозо-β-нафтола (в 50%-ной CH_3COOH) на фоне 0,1 *М* р-ров $NaNO_3$, CH_3COOH и CH_3COONa не дало удовлетворительных результатов.

А. Немодрук

7614. Амперометрическое определение палладия β-фурфуральдоксимом. Бардин М. Б., Мелека Н. Д., Уч. зап. Кишиневск. ун-та, 1957, 27, 87—91

Замена капельного электрода твердым электродом открывает возможность полярографич. определения платиновых металлов из р-ров их обычных соединений, не прибегая к комплексообразованию. Удовлетворительные результаты получены при амперометрич.

титровании палладия β-фурфуральдоксимом на вращающемся Pt-электроде. β-Фурфуральдоксим на фоне 0,1 н. $NaNO_3$ не восстанавливается на этом электроде. В мерную колбу емк. 50 *мл* вносят аликвотную часть стандартного р-ра Pd, 0,5 *мл* 1 н. HCl и разбавляют до метки р-ром фона, 10 *мл* полученного р-ра переносят в полярографич. ячейку и продувают азотом. Затем при потенциале 0,9—1,0 *в* прибавляют из микробюретки реактив. Силу тока регистрируют через 40 сек. после приливания реактива. Кривые титрования имеют L-образную форму. Конец р-ции определяется достаточно четко; наблюдается хорошая воспроизводимость результатов, если кислотность р-ра не превышает 0,1 н. по HCl. Между конц-ией Pd в р-ре и объемом идущего на титрование реактива существует прямая пропорциональная зависимость. При конц-ии 10^{-3}—10^{-4} *моль/л* Pd погрешность ±(2,5—3%).

В. Шленская

7615. **Микроопределение углерода в неметаллических соединениях железа и стали.** **Камада, Тода, Нисия** (鉄鋼の非金属化物中の微量炭素の定量方法の研究. 鎌田仁, 戸田照三, 西谷隆夫), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 3, 146—150 (японск.; рез. англ.)

Установлено, что для анализа неметаллич. соединений в железе и стали весовой метод, включающий сожжение образца, неприменим, так как при этом методе требуются большие навески. Приведены опыты по определению C по кол-ву CO_2, образующегося при сожжении образца с помощью жидкого кислорода, кол-во CO_2 определяют масс-спектрометрически, применяя Ar в качестве внутреннего стандарта. Ошибка при анализе образцов, содержащих 0,1 *мг* C, составляет 2—3%. Определение C в чистом железе, содержащем 0,01% C, можно провести при навеске 1 *г*.

М. Пасманик

7616. **Фотометрическое определение азота в стали.** **Камада, Сато** (鉄鋼中の窒素の微量比色定量方法の研究. 鎌田仁, 佐藤健), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 3, 150—154 (японск.)

Установлено, что определение N в стали методом Кьельдаля имеет ряд недостатков (возникают ошибки, вызываемые присутствием в воздухе CO_2, снижением чувствительности индикаторов и т. д.). Описан новый фотометрич. метод, основанный на образовании окрашенного соединения CN^- с пиридин-пиразолоновым реактивом, и полученные этим методом результаты сравнены с данными микрометода Кьельдаля. Удовлетворительные результаты получены при определении 0,005% N в 0,2—0,5 *г* стали, а также при анализе образцов, содержащих 1—2% N и 1—2 *мг* неметаллич. включений.

М. Пасманик

7617. **Новый быстрый метод весового определения мышьяка.** **Дик** (O nouă metodă rapidăpentru dozarea arsenului pe cale gravimetrică. **Dick I.**), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR. Baza Timişoara. Ser. ştiinte chim., 1956, 3, № 1—2, 57—65 (рум.; рез. русск., франц.)

Описан метод, основанный на осаждении As в форме $(NH_4)_7[AsO(Mo_2O_7)_5] \cdot 4H_2O$. Промытый осадок быстро высушивают и взвешивают. Продолжительность определения 20 мин. Метод специфичен, по точности превосходит классич. методы и особенно пригоден для определения малых кол-в As.

Н. Полянский

7618. **Качественная цветная реакция на сурьму.** **Жельвис Л. И.**, Ж. аналит. химии, 1957, 12, 421 (рез. англ.)

При открытии Sb(3+) в пробирку вводят 1—2 капли анализируемого р-ра, 5—10 капель 1 н. HCl, 10 капель амилового спирта и 1—2 капли частично окисленного (продуванием воздуха) 1%-ного спирт. р-ра дифенилкарбазида (I). В присутствии Sb(3+) при встряхивании слой органич. р-рителя окрашивается в ярко-малиновый цвет. Открываемый минимум $2 \cdot 10^{-5}$ *г* Sb; Sb(5+) с I окрашенного продукта не образует. Описан также капельный вариант метода (на фильтровальной бумаге). Открытию Sb(3+) не мешает присутствие 100-кратных кол-в Cr(3+), Cr(6+), Cd, Mn(2+), Co, Ni, Mg, Bi(3+), Zn, Al, Ag и 50-кратных кол-в Pb, Fe(3+) и NH_4^+. Sn(4+) с I дает сходную р-цию. В присутствии Sn(2+) окраска постепенно ослабевает, а в присутствии HNO_3, H_2SO_4 и CH_3COOH исчезает совсем.

А. Немодрук

7619. **Микрогетерометрическое определение висмута при помощи диэтилдитиокарбамата натрия.** **Бобтельский, Рафаилов** (Micro-heterometric determination of bismuth with sodium diethyldithiocarbamate. **Bobtelsky Mordechai (Max), Rafailoff Rafael**), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 5, 488—492 (англ.; рез. нем, франц.)

20 *мл* анализируемого р-ра, содержащего ~2 *мг* Bi, титруют гетерометрически 0,0066 *M* р-ром диэтилдитиокарбамата Na. В присутствии Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+} и Fe^{3+} в анализируемый р-р вводят ⩾5 *мл* 1 *M* р-ра цитрата Na + 1 *мл* конц. NH_4OH; в присутствии Cr^{3+} — 5 *мл* 1 *M* р-ра тартрата K +1 *мл* конц. NH_4OH; в присутствии Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} и Ag^+ — 1 *мл* 1 *M* р-ра тартрата K + 1 *мл* конц. NH_4OH + 3—10 *мл* 3*M* KCN; в присутствии Mn^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+} и Pb^{2+} — 12 *мл* 0,2 *M* р-ра комплексона III + 1 *мл* конц. NH_4OH. Продолжительность титрования 10—15 мин.; ошибка титрования близка к 0.

Ф. Линкова

7620. **Комплексонометрическое определение висмута.** **Ради, Эрдеи** (Bizmut komplexometriás meghatározása. **Rády György, Erdey László**), Magyar tud. akad. Kém. tud. oszt. közl., 1957, 8, № 2-3, 371—375 (венг.)

См. РЖХим, 1957, 34728

7621. **Определение кислорода.** **Бржезина** (Sauerstoffbestimmungen. **Březina M.**), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, 9, № 1—4, 407—420 (нем.; рез. англ.)

Обзор полярографич. методов определения O_2 в воде, вине, уксусе, крови, лимфе и других материалах. Библ. 23 назв.

И. Рысс

7622. **О йодометрическом методе определения сульфидной серы.** **Дарбинян М. В., Нариинджян А. Е.**, Изв. АН АрмССР. Сер. хим. н., 1957, 10, № 2, 117—123 (рез. арм.)

Описан новый вариант йодометрич. метода определения сульфидной S. Разложение анализируемой пробы производят соляной к-той, в выделяющийся при этом H_2S поглощают водн. р-ром Na_2PbO_2 или $(CH_3COO)_2Pb$. S^{2-} в полученной суспензии PbS окисляют йодом и избыток последнего оттитровывают р-ром $Na_2S_2O_3$. Результаты определения хорошо воспроизводимы; относительная ошибка 1,06—1,09%.

А. Бамдас

7623. **Кондуктометрическое титрование сульфатов в природных водах.** **Бейсова М. П., Крюков П. А.**, Гидрохим. материалы, 1957, 26, 190—206

При >10 *мг-экв/л* SO_4^{2-} через колонку с 3 *г* катионита СБС или СБСР в H-форме, промытую бидистил. водой, пропускают со скоростью 1 *мл/мин* определенный объем анализируемой воды, содержащей 0,1—2 *мг-экв/л* SO_4^{2-}, и промывают колонку водой. Фильтрат и промывные воды собирают и разбавляют до 50 *мл*. Аликвотную порцию полученного р-ра помещают в кондуктометрич. сосуд, продувают 10 мин. воздухом, очищенным от CO_2, и нейтрализуют 0,1 н. р-ром NaOH. При <10 *мг-экв/л* SO_4^{2-} к нейтрализованному р-ру добавляют равный объем C_2H_5OH. Сосуд термостатируют и р-р титруют кондуктометрически на прецизионной установке р-ром $Ba(NO_3)_2$, конц-ия которого в 10 раз выше

конц-ии SO_4^{2-}. При < 10 *мг-экв/л* SO_4^{2-} перед титрованием удаляют HCO_3^-. Приведены результаты определения SO_4^{2-} в природных водах различных районов СССР. Продолжительность определения 45 мин., отклонение получаемых результатов от данных весового метода составляет в среднем 1,1% при > 1 *мг-экв/л* SO_4^{2-} и 5,4% при < 1 *мг-экв/л* SO_4^{2-}. Присутствие 5-кратного кол-ва NaCl (по отношению к кол-ву SO_4^{2-}) не мешает; присутствие 2-кратного кол-ва $CaCl_2$ приводит к ошибке ~10%. Ф. Линкова

7624. **Определение серной кислоты в ваннах для электролитического осаждения меди с помощью реактива на основе карбоната натрия и метилового оранжевого. Мур** (Determination of sulphuric acid in copper electroplating baths with the sodium carbonate methyl orange reagent. Moore L.), Chemistry and Industry, 1957, № 27, 951—952 (англ.)

Установлено, что при титриметрич. определении H_2SO_4 в электролитах, в которых соотношение $CuSO_4 \cdot 5H_2O : H_2SO_4$ равно 2,5, лучшим титрантом является р-р, приготовленный растворением 67,53 *г* безводн. Na_2CO_3 и 0,016 *г* метилового оранжевого в 1 *л* воды; окраска р-ра при титровании изменяется от синей через пурпурную и чисто-серую к зеленой. Конечная точка титрования соответствует появлению чистосерой окраски. Метод особенно пригоден для серийного анализа электролитов. Т. Матюшкова

7625. **Кондуктометрическое изучение окислительно-восстановительных реакций. I. Йодометрическое определение сульфитов кондуктометрическим титрованием. Чаушеску** (Studiul conductometric al reacţiilor de oxido-reducere. I. Dozarea iodometrică a sulfiţilor prin titrare conductometrică. Ceauşescu D.), Studii şi cercetări ştiinţ. Acad. RPR. Baza Timişoara. Ser. ştiinţe chim., 1956, 3, № 1-2, 87—92 (рум.; рез. русск., франц.)

Титрование сульфитов выполняют ранее описанным йодометрич. методом (Treadvell F. P. Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie Bd. 2. Wien, 1943, 596). Кривые кондуктометрич. титрования обнаруживают четкий излом в точке эквивалентности. Во избежание восстановления S(4+) до элементарного состояния, титрант добавляют к анализируемому р-ру сульфита. Н. Полянский

7626. **Условия консервации и дальнейшего определения сульфидов в природных водах. Скопинцев Б. А., Карпов А. В.,** Гидрохим. материалы, 1957, 26, 230—236

Аликвотную порцию анализируемой воды (в отсутствие растворенного O_2) отбирают в калиброванную склянку, которую предварительно продувают CO_2. На поверхность воды, находящейся в горле склянки, вносят 7 капель р-ра $(CH_3COO)_2Zn$ (40 *г* в 100 *мл*) и перемешивают. В конич. колбу с притертой пробкой, которую также предварительно продувают CO_2, вносят 2 *мл* H_2SO_4 (1 : 3), 10 *мл* 0,02 н. р-ра J_2 или KJO_3 и 0,5 *г* KJ и перемешивают. В эту же колбу приливают содержимое склянки с ZnS и избыток J_2 оттитровывают 0,01 н. р-ром $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала. Полученные результаты составляют 95—98% данных стандартного метода при хранении консервированных сульфидов в течение 9—96 час. Описан также метод определения H_2S в воде, содержащей растворенный O_2. Ф. Линкова

7627. **Фотометрическое определение фтора. Гунц, Арен** (Dosage colorimétrique du fluor. Guntz A. A., Arène M., m-lle), Chim. analyt., 1957, 39, № 7, 260—262 (франц.)

Усовершенствован ранее описанный метод (Willard H. H., Winter O. B., Industr. and Engng Chem. Anal. Ed., 1933, 5, 7). Описан прибор для перегонки с водяным паром. Экстрактор помещается внутри конич. колбы емк. 1 *л* (с ловушкой «шок»), в которой имеется 60%-ная H_2SO_4 (для повышения т-ры до ~160°). Образующийся пар, практически не содержащий H_2SO_4 вплоть до конц-ии 63%, поступает в экстрактор через внутреннюю боковую трубку. Маленькая боковая трубочка конич. колбы позволяет при необходимости прекращать поступление пара, а также заменять водяной пар другим газом. При определении F в конич. колбу помещают 1 *кг* 60%-ной H_2SO_4 и нагревают до 157° (при $>157°$ могут гнаться пары H_2SO_4). Описанный прибор применим также при определении B (отгонка с CH_3OH), As и Sb (отгонка с HCl). С. Кобрина

7628. **Новый метод титриметрического определения фторидов. Кёрёш** (Uj eljárás a fluoridok térfogatos meghatározására. Körös Endre), Acta pharmac. hung., 1957, 27, № 1-2, 10—11 (венг.; рез. нем.)

Описан метод, основанный на титровании F^- р-ром $Th(NO_3)_4$ в присутствии пирокатехинового фиолетового в качестве индикатора. Анализируемый р-р, содержащий 0,05—2 *мг-экв* F^-, разбавляют до 20—60 *мл*, pH р-ра устанавливают на уровне 5—6,5, прибавляют 1—3 капли 0,1%-ного р-ра индикатора и титруют 0,1 н. р-ром $Th(NO_3)_4$ до перехода желтой окраски в синюю. Определению F^- не мешают галогениды и нитраты щел. металлов и аммония, а также CH_3COONH_4 и H_3BO_3. Точность определения ±0,5%. И. Криштофори

7629. **Количественное определение фторидов методом хроматографии на импрегнированной бумаге. Кельчевский** (Ilościowe oznaczanie fluorków metoda impregnacyjna na bibule. Kiełczewski Władysław), Roczn. chem., 1956, 30, № 3, 953—958 (польск.; рез. англ.)

Описан метод определения микрограммовых кол-в F^-, основанный на образовании белых пятен на оранжевом фоне бумаги, импрегнированной 0,02 н. р-ром $K_4(Fe(CN)_6)$ и 0,02 н. р-ром $UO_2(NO_3)_2$. Анализируемый р-р наносят на полоски импрегнированной бумаги, которые подвешивают в кристаллизаторе, содержащем на дне р-р глицерина (2 ч. воды и 1 ч. глицерина); кристаллизатор прикрывают плиткой и погружают в кипящую водяную баню. Затем полоски бумаги сушат и измеряют площадь образовавшихся белых пятен при помощи миллиметровой кальки. Величина площади белых пятен прямо пропорциональна конц-ии F^-. Для каждой бумаги и данных условий исследования получают несколько пятен со стандартными р-рами F^- и строят калибровочный график. Присутствие Cl^-, Br^- и J^- не мешает определению F^-. Ошибка определения ⩽5%. J. Młodecka

7630. **Определение фтора во фторидах щелочных металлов. Часть 3. Определение фтора во фториде натрия с применением комплексона III. Сато, Осуми** (フッ化アルカリ鹽のフッ素定量に關する研究. 第 報EDSA 試藥を用いる酢酸カルシウム方法について. 佐藤清, 大角泰章), 大阪工業技術試驗所季報, Осака когё гидзюду сикэнсё ихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1957, 7, № 4, 232—236 (японск.; рез. англ.)

Метод основан на осаждении ионов F^- избытком ацетата кальция и обратном оттитровывании непрореагировавшего осадителя 0,1 н. р-ром комплексона III. Присутствие NaCl в анализируемом р-ре не мешает. Часть 2 см. РЖХим, 1957, 15845. Н. Полянский

7631. **Новый метод определения бромата в щелочном растворе гипобромита. Шулек, Бургер** (Uj eljárás lúgos hipobromit — oldat bromát — tartalmának meghatározására. Schulek Elemér, Burger Kálmán), Acta pharmac. hung., 1957, 27, № 1-2, 8—9 (венг.; рез. нем.)

При йодометрич. определении BrO_3^- в гипобромите удаление OBr^- и Br_2 осуществляют с использованием

р-ции, описанной ранее (Schulek E. и др., Analyt. chim. acta, 1948, **2**, 71; 1951, **5**, 245, 252). Прибавлением цианида OBr^- и Br_2 количественно переводят в BrCN, который в щел. среде превращается в йодометрически неактивные Br^- и CNO^-; BrO_3^- при этом остается без изменения. Анализируемый щел. р-р помещают в колбу с пришлифованной пробкой, прибавляют 2 *мл* 5%-ного р-ра KCN, выдерживают 10 мин., прибавляют 0,1 *г* KJ, 5 *мл* 20%-ной HCl и титруют 0,01 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. Небольшие кол-ва BrO_3^- можно определить в присутствии 20—30-кратного кол-ва OBr^- с ошибкой ±0,5%. Метод пригоден для определения BrO_3^- в бромной воде (после подщелачивания), а также в хлорной воде и в р-ре гипохлорита. Присутствие ClO_3^- мешает определению. И. Криштофори

7632. **Титриметрическое микроопределение йодида в смеси галогенидов. Шато, Эрвье** (Microdosage volumétrique de l'iodure dans un mélange d'halogénures. **Chateau Henri, Hervier Bernadette**), Sci. et inds. photogr., 1957, **28**, № 7, 270—273 (франц.)

Описан метод точного определения $10^{-3}-10^{-4}$ *M* конц-ий J^- в насыщ. р-рах бромидов, основанный на окислении J^- в JO_3^- щел. р-ром NaOBr при pH 7. К 10 *мл* бромид-броматного р-ра (200 *г* KBr + 0,400 *г* $KBrO_3$ + + 200 *мл* 2*M* H_2SO_4 + бидистил. вода до 1 *л*) прибавляют по каплям 6 *M* NaOH до исчезновения желтой окраски, 30 *мл* буферного р-ра (3,260 *г* KH_2PO_4 и 14,280 *г* Na_2HPO_4 растворяют в 1 *л* бидистил. воды) с pH 7 и 10 *мл* анализируемого р-ра, нагревают до кипения, прибавляют 10 *мл* р-ра HCOOK (600 *г/л*) (для восстановления избытка NaOBr до Br^-) и ~200 *мл* бидистил. воды, охлаждают до комнатной т-ры, прибавляют 10 *мл* 6*M* H_2SO_4, 1 *г* KJ и выделяющийся J_2 оттитровывают р-ром $Na_2S_2O_3$. При очень низких конц-ях J^- конечную точку титрования устанавливают потенциометрически. Вследствие возможного присутствия J^- в применяемых реактивах рекомендуется проводить контрольный опыт. Метод пригоден для анализа смесей J^- — Cl^- и Cl^- — Br^- — J^-, особенно при открытии следов J^- в чистейших препаратах бромидов и хлоридов. Ошибка определения ~1%. С. Кобрина

7633. **Определение йода в растворах спектральным методом. Кишко С. М., Шевера В. С.**, Научн. зап. Ужгородск. ун-та, 1957, **18**, 91—93

Спектр йода возбуждают в разряде низковольтной искры между Cu-электродами при емкости 100 *μф*. Р-р вносят в углубление нижнего электрода, спектр фотографируют на среднем кварцевом спектрографе ИСП-22 на панхроматич. пластинках чувствительностью 32 ед. Аналитич. линия J 5875 A, ширина щели 10 μ, экспозиция 15 сек. Линия сравнения, сила тока и индуктивность в разрядном контуре не указаны. Г. Кибисов

7634. **Определение йода в солях. Ван Цзинь, Цзянь Сяо-ся** (食鹽中含碘量的測定.王瑾, 姜曉霞), 四川大學學報 (自然科學), Сычуань дасюэ сюэбао. Цзыжань кэсюэ, Acta scient. natur. Univ. szechuan., 1957, № 1, 97—102 (кит.; рез. англ.)

Описан метод, основанный на окислении J_2 до JO_3^- и на последующем йодометрич. определении JO_3^-. Чувствительность метода 0,0001%; ошибка определения ±4%. Резюме авторов

7635. **Титриметрический метод определения ионов хлора, брома и йода в их смеси. Воробьев А. С.**, Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 3, 395—397 (рез. англ.)

Описан титриметрич. метод определения Cl^-, Br^- и J^- из одной навески. Смесь галогенидов (1—3 ммоля) растворяют в 15—30 *мл* воды, прибавляют 15 *мл* ацетона, 3—5 *мл* H_2SO_4 (1 : 3) (общая конц-ия к-ты в р-ре 0,8—1,3 н.) и титруют J^- 0,01—0,10 н. р-ром KJO_3. Конечную точку титрования устанавливают по прекращении появления желтой окраски в месте добавления капли р-ра KJO_3. Для определения Br^- к р-ру прибавляют ~15 *мл* H_2SO_4 (1 : 1); общая конц-ия к-ты в р-ре 6,7—7,30 н. Теплый р-р (вследствие прибавления H_2SO_4) титруют 0,40 н. р-ром KJO_3 до прекращения появления желтой окраски при добавлении р-ра KJO_3. Затем р-р охлаждают до комнатной т-ры и титруют Cl^- по методу Фольгарда. Наименьшие определяемые конц-ии Cl^-, Br^- и J^- 0,0017, 0,0180 и 0,0014 н. соответственно. Ошибка определения каждого из галогенидов <2%; продолжительность определения 12—15 мин. А. Немодрук

7636. **Методы изотопного анализа воды. 3. Метод полного изотопного анализа воды разложением на железе. Шатенштейн А. И., Варшавский Я. М.** Ж., аналит. химии, 1957, **12**, № 2, 236—239 (рез. англ.)

Пары исследуемой воды (В) пропускаются через слой активного Fe при т-ре 400—500°. Образующуюся окись Fe восстанавливают водородом природного состава. Изотопный состав рекуперированной В определяют капельным методом (сообщения 1, 2, РЖХим, 1958, 946). Зная плотность В до разложения и плотность рекуперата, устанавливают содержание дейтерия в пробе. Для анализа требуется 0,3—0,5 *мл* В; его точность 0,02—0,05%. И. Кувшинников

7637. **Определение окиси дейтерия в воде посредством измерения точки замерзания. Цике, Фодор-Чаньи** (Rövid közlemény. Víz deutériumoxidtartalmának meghatározása fagyáspontméréssel. **Czikle Kálmán, Fodorné Csányi Piroska**), Magyar kém. folyóirat, 1957, **63**, № 2-3, 95—96 (венг.; рез. англ.)

Показана возможность простого и быстрого определения 2,5—82% D_2O в воде посредством измерения т-ры замерзания. Применяли обычный прибор для определения т-ры замерзания; объем анализируемой жидкости 8—10 *мл*. Точность измерения т-ры ±0,005°. Очистку воды производили по ранее описанному методу (РЖХим, 1956, 77494). Смесь D_2O-H_2O ведет себя как идеальная смесь, т-ра замерзания которой является линейной функцией конц-ии, поэтому повторного снятия калибровочного графика не требуется. Результаты определения не зависят от степени переохлаждения в пределах 0,8—2,9°. Ошибка определения D_2O ±0,13 абс. %. Метод особенно пригоден при больших конц-иях D_2O (>10%). И. Криштофори

7638. **Определение перекиси водорода в присутствии щавелевой кислоты. Бичкеи** (Bestimmung des Wasserstoffperoxyds neben Oxalsäure. **Bitskei J.**), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, **10**, № 4, 327—333 (нем.; рез. англ., русск.)

Установлено, что р-р $Na_2S_2O_3$ можно титровать р-ром NaOCl в сильнощел.среде при применении бразилина в качестве индикатора и KJ в качестве катализатора. На этой основе разработан метод «комбинированного титрования», заключающийся в том, что к сильнощел. анализируемому р-ру H_2O_2 добавляют 0,1 н. NaOCl (в избытке), эквивалентное кол-во 0,1 н. $Na_2S_2O_3$ (после окончания окисления H_2O_2), 1 каплю 5%-ного р-ра KJ и 1 каплю 1%-ного спирт. р-ра бразилина и титруют до появления зеленой окраски. Содержание $H_2C_2O_4$ определяют из той же пробы после подкисления 20%-ной H_2SO_4 титрованием 0,1 н. р-ром $KMnO_4$. Важным преимуществом описанного метода перед обычными методами является возможность определения H_2O_2 в присутствии органич. в-в. В. Шемякин

7639. **Полярографический метод анализа в металлургической практике. Спаленка** (Polarographie in der metallurgischen Praxis. **Spálenka M.**), Acta chim. Acad. sci. hung., 1956, **9**, № 1-4, 171—178 (нем.; рез. англ.)

Обсуждены преимущества полярографич. метода анализа. Описаны 4 примера применения полярографич. метода в металлургии: определение Cr в пермаллое, Zn в сплавах Al-Zn-Mg, Pb в металлич. Sn и Cu, Cd и Ni в баббите. С. Кобрина

7640. Фотометрическое определение меди и никеля в медных рудах и металлургических продуктах при помощи тиосемикарбазида. Киннунен, Мериканто (Photometric determination of copper and nickel in copper ores and metallurgical products by means of thiosemicarbazide. Kinnunen Jorma, Merikanto Bengt), Chemist-Analyst, 1956, 45, № 4, 103—105 (англ.)

Описан метод определения Cu и Ni, основанный на способности Cu образовывать с тиосемикарбазидом (I) окрашенное комплексное соединение в сильнокислых р-рах, в которых Ni с I не взаимодействует; Ni определяют с помощью того же реактива I в слабокислом р-ре в присутствии тиомочевины, маскирующей Cu. Около 0,5 *г* руды растворяют в 15 *мл* царской водки, прибавляют H_2SO_4 (1 : 1) и нагревают до полного удаления H_2SO_4. Остаток сплавляют с $K_2S_2O_7$, плав растворяют в воде и р-р разбавляют водой до 100 *мл* (р-р А). 20 *мл* р-ра А нейтрализуют конц. аммиаком, прибавляют 5 *мл* H_2SO_4 (1 : 1), 50—100 *мг* аскорбиновой к-ты, 3 *мл* 1,5%-ного р-ра I, разбавляют водой до 100 *мл* и фотометрируют при 570 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения контрольный р-р, не содержащий I (определение Cu). Другую порцию р-ра А нейтрализуют конц. аммиаком, добавляют 6 *мл* 10%-ного р-ра CH_3COOH, 50—100 *мг* аскорбиновой к-ты, насыщ. водн. р-р тиомочевины (0,5 *мл* на каждый *мг* Cu), 50 *мл* 1,5%-ного р-ра I, разбавляют водой до 100 *мл* и фотометрируют при 585 *мμ*, используя в качестве р-ра сравнения воду (определение Ni). Результаты анализа Cu-руд, полученных описанным методом, совпадают с данными электролитич. метода (расхождение $<3\%$ относительных). А. Немодрук

7641. Сокращенный анализ вольфрамитов. Сендерова В. М., Тр. Минералог. музея. АН СССР, 1957, вып. 8, 108—115

Для быстрого и точного анализа вольфрамитов необходимо соблюдать следующие условия: 1) минерал должен быть очень тонко измельчен (до 250 меш); 2) разложение минерала нужно вести на водяной бане соляной к-той (1 : 1) в стакане, закрытом часовым стеклом; 3) конечное выделение $WO_3 \cdot nH_2O$ можно вести в отсутствие органич. реактивов из азотнокислого р-ра при полном удалении HCl. При анализе шеелита также соблюдают указанные условия.

Из резюме автора

7642. Полярографическое определение следовых количеств металлов в чистом алюминии. Венцлевская, Пихень (Oznaczanie polarograficzne śladów metali w czystym glinie. Więclewska Marie, Picheń Małgorzata), Chem. anal., 1956, 1, № 2-3, 180—183 (польск.; рез. англ., русск.)

4 *г* анализируемого алюминия растворяют в HCl (1 : 1), под конец растворения прибавляют немного H_2O_2, кипятят для разрушения избытка H_2O_2 и разбавляют до 100 *мл*. В аликвотных порциях полученного р-ра полярографически определяют Pb, Zn, Cu, Fe и Mn. Если содержание определяемых металлов в анализируемом алюминии $<10^{-2}\%$, то их концентрируют обработкой NaOH. J. Chodkowski

7643. Определение примесей в металлическом хроме. Агеев Н. В., Пономарев А. И., Мелентьев Б. Н., Трапезников В. А., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 3, 474—478

Описана схема анализа металлич. Cr: определение Si (обычным весовым методом), Fe (колориметрически при помощи α,α'-дипиридила), Ti (колориметрически при помощи H_2O_2), Zr (весовым методом при помощи фениларсоновой к-ты), Al (обычным весовым методом), Mn (потенциометрич. титрованием пирофосфатных р-ров р-ром $KMnO_4$), Ni (полярографически после осаждения в форме диметилглиоксимата), Cu (полярографически в фильтрате после осаждения Ni), N (титриметрически после отгонки в форме NH_3) и O. Образец хрома 1 *г* нагревают 1 час в вакууме при 850° с целью окисления Cr растворенным в металле кислородом до Cr_2O_3, растворяют в горячей 10%-ной HCl, выдерживают 2 часа, фильтруют, промывают холодным 4%-ным р-ром HCl, осадок озоляют и взвешивают в форме окиси Cr. Описанная схема анализа применима при содержании примесей $\geqslant 0{,}01$. Ф. Линкова

7644. Определение золота и платиновых металлов в аффинированном серебре и катодном никеле радиоактивационным методом. Звягинцев О. Е., Кулак А. И., Ж. неорган. химии, 1957, 2, № 7, 1687—1692

Определение Au, Pt, Pd и Ir в аффинированном серебре и катодном никеле радиоактивационным методом выполняется после хим. их разделения с помощью изотопных носителей. При облучении Au, Pt, Pd и Ir медленными нейтронами по р-ции (n, γ) получаются радиоактивные изотопы Au, Pt, Pd и Ir с периодами полураспада, допускающими проведение хим. разделения и выделения указанных элементов в радиохимически чистом состоянии, а также проведение радиометрич. измерений. Методика анализа состояла из следующих операций: 1) облучение образца и эталонов, 2) добавление носителей к анализируемому образцу и растворение образца, 3) хим. выделение и очистка определяемых элементов, 4) определение хим. выхода носителя, 5) сравнение активностей образца и эталонов, 6) определение радиохим. чистоты выделенных активных препаратов. Активность выделенных препаратов сравнивали с активностью эталонных образцов с учетом поправок на хим. выход носителя и самоэкранировки в образце. В. Шленская

7645. Определение кислорода, водорода и азота в молибдене, вольфраме и ниобии. Михайлова Г. В., Туровцева З. М., Халитов Р. Ш., Ж. аналит. химии, 1955, 12, № 3, 338—341 (рез. англ.)

Описано определение O, H и N в Mo, W и Nb на приборе ин-та геохимии и аналитич. химии АН СССР. Определение основано на колич. выделении как растворенных, так и химически связанных O, H и N из Mo, W и Nb при растворении последних в расплавленном Fe, содержащем C. Перед проведением анализа обезгаживают тигель, затем, не нарушая вакуума, вводят 13—15 *г* Fe и обезгаживают его 1 час при 1800°; далее проводят контрольный опыт и анализируют образец (2—3 *г* в случае Mo и 1—1,5 *г* в случае Mo и Nb). Перед загрузкой образцы промывают четыреххлористым углеродом. Экстрагирование газов из образцов проводят при 1650° в течение 15 мин. Перед проведением каждого анализа в тигель, не нарушая вакуума, вводят 3—4 *г* Fe и обезгаживают 0,5 часа при 1800°. В одном тигле можно проанализировать до 6 образцов. Полнота выделения O_2, H_2 и N_2 подтверждается тем, что кол-во экстрагируемых газов при повышении т-ры с 1650 до 1800° остается практически неизменным. Полнота выделения O и N доказана также при анализе образцов с известным содержанием O и N. Чувствительность определения для H $1 \cdot 10^{-4}\%$, для O и N $1 \cdot 10^{-3}\%$. А. Немодрук

7646. Фотометрическое определение мышьяка и фосфора в медных сплавах. Багхерст, Норман (Photometric determination of arsenic and phosphorus in copperbase alloys. Baghurst H. C.,

Norman V. J.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 5, 778—782 (англ.)

Изучены факторы, влияющие на точность определения P и As в форме молибденованадиевых гетерополикислот и установлены оптимальные условия определения. Описан метод одновременного определения P и As в Cu-сплавах без их предварительного разделения. При определении As в сплавах, не содержащих P, 1,5 *г* анализируемой пробы растворяют в 10 *мл* конц. HNO_3, р-р упаривают до небольшого объема, разбавляют до ~30 *мл* и прибавляют разб. NH_4OH до появления неисчезающей мути, которую устраняют добавлением 2 н. HNO_3 и разбавляют до 100 *мл* (р-р A). К 50 *мл* р-ра прибавляют 10 *мл* 2,0 н. HNO_3 и 25 *мл* р-ра реактива (к р-ру 3,60 *г* $NaVO_3$ в 800 *мл* воды прибавляют 48 *г* $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, фильтруют и разбавляют до 1 *л*), и через 10 мин. разбавляют до 100 *мл*. К другой аликвотной порции р-ра A (50 *мл*) прибавляют 10 *мл* 2 н. HNO_3 и разбавляют до 100 *мл*. Фотометрируют полученные р-ры с фиолетовым светофильтром № 543 (430 *мμ*), используя в качестве р-ра сравнения р-р, полученный прибавлением к 10 *мл* 2 н. HNO_3 25 *мл* р-ра реактива и разбавлением до 100 *мл*. Конц-ию As находят по предварительно построенному калибровочному графику (0—0,75% As). Т-ра р-ров должна сохраняться в интервале 17—35°. Для определения P и As при их совместном присутствии отбирают по 20 *мл* анализируемого р-ра (готовят аналогично р-ру A). К 1-му р-ру прибавляют 40 *мл* 4 н. HNO_3 и 25 *мл* р-ра реактива, разбавляют до 100 *мл* и через 15 мин. фотометрируют (определяют P; кислотность р-ра 1,6 н.). Ко 2-му р-ру прибавляют 10 *мл* 2 н. HNO_3 и 25 *мл* р-ра реактива, разбавляют до 100 *мл* и фотометрируют (определяют сумму P + As; кислотность р-ра 0,2 н.). К 3-му р-ру прибавляют 10 *мл* 2 н. HNO_3, разбавляют до 100 *мл* и фотометрируют. Вводят поправку на светопоглощение комплекса P в р-рах, 0,2 н. по HNO_3 и находят конц-ию As. Т-ра р-ров должна сохраняться в интервале 17—30°. Определяют до 0,60% As и 0,10% P. Результаты удовлетворительны.

А. Зозуля

7647. **Применение амперометрического метода для анализа хромитов и хромомагнезитовых огнеупорных материалов. Кондрахина Е. Г., Егорова Л. Г., Сонгина О. А.**, Изв. АН КазССР, сер. хим., 1957, вып. 1, 45—50 (рез. каз.)

Для определения Cr и общего содержания Fe навеску материала сплавляют со смесью $Na_2O_2 + Na_2CO_3$ и плав выщелачивают горячей водой. Осадок $Fe(OH)_3$ отфильтровывают, промывают 1%-ным р-ром Na_2CO_3 и растворяют в горячей 2 н. $H_2SO_4 \cdot Fe^{3+}$ восстанавливают металлич. Bi и аликвотную порцию р-ра титруют амперометрически 0,1 н. или 0,01 н. р-ром $K_2Cr_2O_7$ при э. д. с., равной +1,0 *в* (по отношению к меркурйодидному электроду сравнения). Фильтрат кипятят 20 мин., нейтрализуют серной к-той, добавляют избыток H_2SO_4 до конц-ии 0,1 н. и разбавляют до определенного объема. В аликвотной порции полученного р-ра определяют Cr титрованием 0,1 н. или 0,05 н. р-ром соли Мора. Для определения FeO в стакан емк. 100 *мл*, смоченный 1—1,5 *мл* воды, помещают 0,04 *г* V_2O_5, 10 *мл* смеси конц. $H_3PO_4 + H_2SO_4$ (1 : 2) и растворяют при нагревании. Вместо сухой V_2O_5 в стакан можно внести аликвотную порцию р-ра, полученного растворением 4 *г* V_2O_5 в 100 *мл* смеси $H_2SO_4 + H_3PO_4$ и разбавлением водой до 1 *л*. В тот же стакан вводят 0,1—0,25 *г* анализируемого хромита и нагревают до полного растворения (5—15 мин.). Р-р разбавляют до 100 или 200 *мл*, отбирают аликвотную порцию и титруют амперометрич. р-ром соли Мора при э. д. с., равной +1,0 *в*. Проводят контрольный опыт.

Ф. Линкова

7648. **Быстрый анализ поваренной соли методом осаждения с применением центрифугирования. Симидзу, Ямадзаки** (遠心沈澱法による食塩の迅速分析. 清水和雄, 山崎正雄), 日本鹽學會誌, Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt. Sci., Japan, 1956, 10, № 5, 204—209 (японск.; рез. англ.)

Быстрый метод анализа поваренной соли или рассолов состоит в том, что анализируемый р-р и осадитель добавляют в центрифужную пробирку емк. 15 *мл*, центрифугируют, сливают центрифугат и промывают осадок водой, спиртом и эфиром, каждый раз центрифугируя и отбрасывая промывную жидкость. Затем осадок высушивают и взвешивают в центрифужной пробирке.

Н. Полянский

7649. **Изучение ускоренных и серийных методов определения свободной кислоты, железа, хрома и фтористоводородной кислоты в фтористоводородно-азотнокислых жидких рассолах. Мукаэваки** (フッ硝酸々洗液中の遊離酸，鉄，クロム，フッ化水素酸の迅速作業分析法の研究. 向江脇公雄), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 1, 23—26 (японск.; рез. англ.)

Свободную к-ту определяют титриметрически после маскирования Fe^{3+} и других мешающих элементов в форме фторидов, Fe — перманганатометрически после удаления HF и HNO_3, Cr — окислительно-восстановительным титрованием после выпаривания анализируемого р-ра с $HClO_4$ для удаления HF и HNO_3 и для окисления Cr^{3+} до CrO_4^{2-}. HF осаждают р-ром $CaCl_2$ в форме CaF_2. Фильтрат отделяют и определяют в нем избыток Ca оксалатно-перманганатным методом; ошибка ⩽2%. Возможность разрушения стекла фтористоводородной к-той устраняют добавлением H_3BO_3. Продолжительность анализа ~15—20 мин.

Д. Кузнецов

7650. **Определение нитратов и хлоридов в растворах едкого натра методом катионного обмена при контроле производства щелочных аккумуляторов. Габриэльсон, Андерссон** (The determination of nitrate and chloride in sodium hydroxide solutions by means of cation exchangers, in the manufacturing control of alkaline batteries. Gabrielson Gunnar, Andersson Bengt), Analyt. chim. acta, 1957, 16, № 5, 425—427 (англ.; рез. нем., франц.)

Для определения Cl^- или NO_3^- в р-рах NaOH, применяемых для осаждения гидроокисей на пластинках щел. аккумуляторов, исследуемый р-р пропускают через колонку с катионитом амберлит IR-120 в H-форме (высота слоя 150 *мм*, диам. 100 *мм*; диам. частиц катионита 0,15—0,30 *мм*). При этом нейтрализуется NaOH и в р-р переходит эквивалентное содержанию Cl^- или NO_3^- кол-во H^+, которое оттитровывают 0,1 н. р-ром NaOH в присутствии метилового оранжевого. Максим. относительная ошибка определений ⩽0,5%. Результаты определений Cl^- хорошо совпадают с данными метода Мора.

И. Рысс

7651. **Полуколичественный спектральный анализ примесей элементов в подстилающих глинах, содержащих титан. I. Жемличка, Влашек. II. Шпачкова, Рубешка** (Semikvantitativní spektrální analysa minoritních prvků v podložních titaničitých jílech. I. Žemlička Jan, Vlášek Zdeněk. II. Špačková Alena, Rubeška Ivan), Věst. Ústřed. ústavu geol., 1957, 32, № 3, 210—211; 211—212 (чешск.; рез. англ.)

I. Для анализа приготовляли синтетич. эталоны из окислов Si, Al, Fe, Mn, карбонатов Ca и Mg и фосфата K. К эталонам в различных соотношениях добавлены TiO_2 и V в виде р-ра $NaVO_3$. Определяемые элементы вводили в виде р-ров в конц-иях, близких к содержащимся в природных глинах. Эталоны растирали во влажном состоянии в ступке и сушили при периодич. размешивании. Результаты спектраль-

ного анализа служат для объяснения миграции элементов в подстилающих глинах, установления их взаимного соотношения, что позволяет сделать конкретные заключения об общем генезисе бассейна.

II. Разработан метод определения Cr, Mo, Pb, Sn, Ga, Ni, Co, V и Ti в подстилающих глинах. Анализ проводят на большом спектрографе КСА-1 при ширине щели 0,02 *мм* и дуговом промежутке 3,0 *мм*. Спектры возбуждают в дуге переменного тока при 8 *а* и экспозиции 80 сек. без предварительного обжига. Электроды угольные немецкие RWII размером 5×30 *мм* с диаметром кратера 3 *мм* и глубиной 3 *мм*; противоэлектрод — угольный заостренный стержень. На пробу наносят 3 капли конц. HCl. Продолжительность экспозиции и сила тока выбраны так, чтобы 15 *мг* в-ва полностью испарялись из кратера. Содержание Ti в пробах составляло ~4%, остальные элементы присутствовали в сотых и тысячных долях процента. В качестве «линии» сравнения измеряли фон около линии каждого элемента. Анализ проводят по линиям Cr 2843,2, Mo 3170,3, Pb 2833,1, Sn 2840,0, Ga 2943,6, Co 3044,0, Ni 3050,8, V 3110,7 и Ti 2888,9 A. Градуировочные графики построены на основании синтетич. эталонов. Ошибка определения 30—50%.

Е. Шпитальная

7652. Аналитическое применение пламенной фотометрии. 1. Исследование взаимных помех при определениях Na, K и Ca в почвенных экстрактах, полученных с нормальным раствором ацетата аммония. Бурриель-Марти, Рамирес-Муньос, Бенито-Потоус (Aplicaciones analiticas de la fotometria de llama. I. Estudio de las interferencias mutuas en las determinaciones de Na, K y Ca en extractos de suelo obtenidos con acetato amonico N. Burriel-Marti F., Ramirez-Muñoz J., Benito-Potous Adelaida), An. edafol. y fisiol. veget., 1957, **16**, № 2, 167—202 (исп.; рез. англ.)

Построены поправочные кривые для системы Na — K — Ca, основанные на исследовании взаимных влияний этих элементов при их различных конц-иях. Измерения производились на спектрофотометре Бекмана, модель DU № 9200. Длина волн. линий в *мμ*: Na 589, K 768, Ca 622. Эталонные р-ры и пробы содержали 1 н. CH_3COONH_4, служащий также р-ром сравнения.

Е. Шпитальная

7653. Определение неорганических примесей в угле фотометрическим методом. Прингл (Analysis of the inorganic constituents of coal by photometric methods. Pringle W. J. S.), Fuel, 1957, **36**, № 3, 257—276 (англ.)

Подробно описаны процедуры определения неорганич. примесей в угле. Образец угля обрабатывают смесью HNO_3 и H_2SO_4 для растворения определяемых компонент. Из полученного р-ра осаждают Si и определяют его весовым методом, а затем прямым фотометрированием р-ра находят конц-ии Al, Fe, Ti, P, Mn. Из другой порции р-ра после отделения указанных элементов определяют Ca, Mg, Na и K, для чего последовательно выделяют эти элементы осаждением и полученные компоненты фотометрируют. Для всех элементов найдены адсорбционные характеристики и подходящие области измерений. Фотометрирование р-ров производят либо на спектрофотометре, либо на абсорбциометре. Определены области пропускания для различных типов фильтров, которые употребляют при работе с абсорбциометром. Результаты определения конц-ий по описанной методике сравнивают с результатами хим. и пламеннофотометрич. анализа. Совпадение в основном удовлетворительное.

Б. Львов

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *Н. А. Фукс*

7654. О действии брома на органические вещества. Розенталер (Zur Einwirkung des Broms auf organische Stoffe. Rosenthaler L.), Pharmac. acta helv., 1957, **32**, № 7, 289—291 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

При определении органич. в-в по бромацидиметрич. методу (РЖХим, 1955, 7443) в результате окисления образуется по стехиометрич. ур-нию целое число кислотных эквивалентов; р-ция хорошо воспроизводима. Если же наряду с окислением происходят р-ции замещения, то получаются дробные числа и колеблющиеся результаты анализа. Чтобы решить, с какой р-цией бромирования имеют дело, рассчитывают, сколько эквивалентов кислого в-ва должно образоваться на молекулу органич. в-ва, проводят р-цию бромирования и после аэрации титруют с метиловым красным или фенолфталеином.

С. Кобрина

7655. Определение азота в углях Кьельдаля.— (Determinación del nitrógeno en carbones por el método Kjeldahl.—), Combustibles, 1957, **17**, № 91, 188—189 (исп.)

Описан ход определения азота в углях, принятый Сарагосской секцией Национального института топлив. 1 *г* воздушно-сухой пробы (зерна диам. 0,2 *мм*) нагревают с 10 *г* K_2SO_4, 1 *г* $HgSO_4$ (I) (или 0,25 *г* Se или 1 *г* смеси Se с I, 1 : 5) и 30 *мл* 98%-ной H_2SO_4 (II) в колбе Кьельдаля до получения прозрачного желтоватого р-ра. К реакционной смеси, разбавленной 200—300 *мл* воды, прибавляют 100 *мл* р-ра NaOH (III) (500—550 *г/л*), содержащего в случае применения I Na_2S (40 *г/л*), а также 1 *г* гранулированного Zn. Выделяющийся NH_3 поглощают в 25—50 *мл* 0,1 н. II, перегоняя при этом 150—200 *мл* жидкости. Избыток II титруют 0,1 н. III в присутствии метилового оранжевого или его смеси с метиленовым синим. Глухой опыт проводят с 1 *г* сахарозы.

Н. Туркевич

7656. Быстрый метод определения серы. Оттоссон, Снельман (A rapid method to determine sulphur. Ottosson Rolf, Snellman Olle), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 1, 185—187 (англ.)

Описанный ранее кондуктометрич. метод определения S (РЖХимБх, 1955, 11481) усовершенствован путем модификации измерительного устройства; окисление вели по усовершенствованному методу Шонигера (РЖХим, 1956, 1186). Сожжение выполняли в колбе емк. 500 *мл* с пришлифованной пробкой; в пробку впаяна Pt-проволока (длина 10 *см*, диам. 1 *мм*) с петлей на конце. Для замеров употребляли миллиамперметр Филипса. NaOH при сожжении не употребляли. При опытах, выполненных с хлоргидратом цистеина и метионином, среднеквадратичная погрешность составляла 0,4%. При 20—80 γ S кривая: кол-во S — деления шкалы миллиамперметра прямолинейна.

Т. Леви

7657. Использование тормозного излучения трития для определения серы в углеводородах. Каннуна, Камерон (The use of tritium bremsstrahlung for the determination of sulphur in hydrocarbons. Kannuna M. M., Cameron J. F.), Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes, 1957, **2**, № 1, 76—79 (англ.; рез. франц., русск., нем.)

Для определения S в углеводородах предложен метод, основанный на измерении тормозного излучения с максим. энергией 18 *кэв*, источником которого являются β-частицы, излучаемые тритием, нанесенным на Zr. Излучение проходит через латунную кювету с Be-окошком, в которой находится 1,94 *мл* испытуемой

жидкости (толщина слоя 5,09 *мм*). В качестве детектора употребляют Г.— М.-счетчик МХ-118. Выполнены опыты с тиофеном (в смеси с C_6H_6 и *о*-ксилолом); описанный метод дает более точные результаты, чем применение рентгеновского излучения Fe^{55}. Т. Леви

7658. **О титриметрическом определении хлора, в частности в органических веществах.** Пильц (Über die maßanalytische Mikrobestimmung von Chlor insbesondere in organischen Substanzen. Pilz W.), Z. analyt. Chem., 1957, **155**, № 6, 423—428 (нем.)

В кислых р-рах, независимо от характера предшествующей обработки и примесей, AgCl осаждается весьма большим избытком $AgNO_3$. Высокая конц-ия Ag^+ снижает растворимость AgCl и дает возможность осуществить колич. осаждение даже при больших объемах р-ров. AgCl отфильтровывают на фильтре G4 и промывают. Осадок AgCl удаляют с фильтра обработкой аммиаком, вновь осаждают его серной к-той и получают эмульсию в воде, которую титруют р-ром KJ, определяя конечную точку при помощи крахмала. Т. Леви

7659. **Определение кремния в низкокипящих кремнийорганических соединениях с применением кислотного разложения.** Смит (Silicon determination in low-boiling organosilicon compounds by acid digestion. Smith Bengt), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 3, 579—580 (англ.)

Во взвешенный кварцевый тигель емк. ~10 *мл* вводят 2 *мл* 60%-ного олеума и 2 *мл* HNO_3 (уд. в. 1,50) и помещают его в другой взвешенный кварцевый тигель емк. ~50 *мл*, охлаждаемый снаружи ледяной водой. Ампулу с навеской анализируемого в-ва (АВ), предположительно содержащую ~0,025 *г* Si, вскрывают и тотчас погружают открытым концом до дна внутреннего тигля. Постепенно легким нагреванием верхнего конца ампулы навеску АВ полностью переводят в тигель. Затем тигли осторожно нагревают и после прекращения вспенивания их содержимое упаривают досуха. Далее прокаливают до постоянного веса и по кол-ву образовавшегося SiO_2 рассчитывают содержание Si в АВ. Применение маленького тигля позволяет с небольшим кол-вом кислотной смеси обеспечить достаточную высоту ее слоя, что устраняет возможность улетучивания АВ. Большой тигель служит для предотвращения потерь вследствие имеющего место сильного вспенивания. Результаты определения Si в гексаметилдисилоксане и триметилэтоксисилане подтверждают точность метода. А. Немодрук

7660. **О фотометрическом определении кремния в органических веществах.** Василев (Върху спектро-фотометричното определяне на силиций в органични продукти. Василев Хр.), Годишник Хим.-технол. ин-т, 1954, **1**, 3—7 (болг.; рез. русск.)

Органическое в-во осторожно озоляют, золу сплавляют с содой, плав растворяют в 1%-ной H_2SO_4 и р-р разбавляют в мерной колбочке. К определенной части этого р-ра прибавляют молибдат NH_4, образующийся желтый кремне-молибденовый комплекс восстанавливают хлоридом Sn(2+) и измеряют интенсивно-синее окрашивание на фотоколориметре. Кол-во Si находят по калибровочной кривой. Метод дает удовлетворительные результаты. М. Иванютин

7661. **Применение радиоактивной серы (S^{35}) для определения содержания сульфогрупп в сульфоугле.** Дроздов Н. П., Попов А. Н., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 7, 1074—1076

Установлено, что в процессе сульфирования донецкого угля «начальная» сера (часть которой находится в этом угле в составе серного колчедана, а часть органически связана) до сульфогрупп (СГ) не окисляется. Содержание СГ в образцах сульфоугля (I) определяли методами изотопного разведения и эталонных добавок. Установлено, что содержание СГ в I нельзя определять хим. анализом без применения меченой S, так как при сульфировании открывается 29—75% S, содержащейся в донецком угле. Содержание СГ в образцах I, полученного при 100 или 150°, практически эквивалентно его обменной емкости при pH 7. Б. Шемякин

7662. **Определение ацетильных групп в ацетилцеллюлозе методом спектроскопии в ближней инфракрасной области.** Митчелл, Бокман, Ли (Determination of acetyl content of cellulose acetate by near infrared spectroscopy. Mitchell J. A., Bockman C. D., Jr, Lee A. V.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 4, Part 1, 499—502 (англ.)

Для определения ацетильных групп (АГ) в ацетилцеллюлозе (I) предложено измерять поглощение, обусловленное остаточными гидроксильными группами в ближней ИК-области спектра. В качестве р-рителя рекомендуется пиррол. Пробы I сушат 2 часа при 105°, навеску 1,25 *г* высушенного продукта выдерживают 30 мин. при 105°, добавляют 25 *мл* пиррола и р-р выдерживают при 25°. Р-р вводят в 5-*см* кварцевую кювету (в качестве р-ра сравнения употребляют пиррол, содержащий 5% CCl_4) и сканируют в интервале 1300—1700 *мμ*. Измеряют поглощение при 1445 *мμ* и вычисляют содержание АГ по калибровочной кривой. Сравнение описанного метода и метода Эберштадта показало, что они обладают одинаковой точностью. Описанный метод применим к I, содержащим 35—44,8% АГ. Т. Леви

7663. **Специфичность реакции Шиффа.** Циннер (Zur Spezifität der Schiffschen Reaktion. Zinner Gerwalt), Z. analyt. Chem., 1957, **155**, № 6, 412—415 (нем.)

Высказанное ранее предположение (Josephson R., Ber. dtsch. chem. Ges., 1923, 56, 1771), что высокополимерные в-ва, не являющиеся альдегидами (напр., казеин, альбумин, сахароза) дают положительную р-цию с реактивом Шиффа, подтверждено опытами с рядом соединений, обладающих сильным восстановительным действием по отношению к благородным металлам. Показано, что N-оксипиперидин дает положительную р-цию с реактивом Шиффа; при взаимодействии с SO_2 образуется соединение $C_5H_{11}NO_3S$ (т. пл. 193—195° с разложением), идентичное пиперидин-2-сульфокислоте. Полученное красящее в-во характеризуется спектром поглощения, сходным с таковыми для парафуксина. Т. Леви

7664. **Анализ смесей углеводородов методом газо-жидкостной распределительной хроматографии.** Нуньес, Армстронг, Когсуэлл (Analysis of hydrocarbon blends by gas-liquid partition chromatography. Nunez Loys J., Armstrong William H., Cogswell Howard W.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 8, 1164—1165 (англ.)

На приборе для газо-жидкостной хроматографии Перкина — Эльмера с термисторным анализатором фракций произведено колич. хроматографич. разделение 9 искусств. 3—5-компонентных смесей нафтеновых, ароматич. и парафиновых углеводородов для решения вопроса о колич. соотношении между содержанием компонентов и площадью пиков в выходных кривых. Хроматографирование производилось через две последовательно соединенные колонки общей длиной 4 *м* с целитом, пропитанным додецилфталатом и этилгексилсебацатом; газом-носителем служил He. Найдено, что площадь пиков пропорциональна весовым, а не молярным кол-вам компонентов, в противоположность данным других авторов. В. Анохин

7665. **Разделение простых алифатических спиртов и ароматических углеводородов с конденсированными**

кольцами методом хроматографии на бумаге. Михель, Шминке (Papierchromatographische Trennung einfacher aliphatischer Alkohole und kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe. Micheel F., Schminke W.), Angew. Chem., 1957, 69, № 10, 334—335 (нем.)

Осуществлено разделение нормальных первичных алифатич. спиртов в форме эфиров 3,5-динитробензойной к-ты на бумаге из ацетилированной целлюлозы (РЖХим, 1955, 712) с 14% ацетильных групп; р-ритель этилацетат-диоксан-вода (2 : 4,5 : 4,6). Для обнаружения пятен хроматограмму наблюдали в УФ-свете, предпочтительно после опрыскивания 1%-ным р-ром α-нафтиламина или бензидина в 80%-ном C_2H_5OH. Для разделения низших спиртов рекомендуется хроматографировать на той же бумаге с применением вышеуказанного р-рителя, но в нисходящем потоке. Выполнено разделение акридина, дифлуоренила, 1,2-бензантрацена, антрацена, нафтацена, перилена и хризена. Т. Леви

7666. **Анализ эфиров полиэтиленгликоля.** Малкемус, Суон (Analysis of polyethylene glycol esters. Malkemus J. D., Swan J. D.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 7, 342—344 (англ.)

Метод основан на экстракции определяемого эфира, перегонке в вакууме экстракта и определении числа омыления и гидроксильного числа. 25 *мл* пробы и 50 *мл* насыщ. р-ра NaCl встряхивают в делительной воронке, выдерживают в кипящей водяной бане и снова встряхивают; затем помещают в ту же баню на 10—15 мин. Небольшой соляной слой отделяют и отбрасывают. Снова прибавляют свежий р-р NaCl и экстракцию повторяют еще 2 раза. После 3-й экстракции слой, содержащий органич. часть, отделяют и перегоняют при вакууме 2 *мм* рт. ст. на кипящей водяной бане, пользуясь короткой колонкой. Органич. слой фильтруют через стеклянный фильтр; для сохранения р-ра горячим и быстроты фильтрования используют ИК-лампу. Полученная проба должна быть прозрачной. В полученной жидкости обычными способами определяется число омыления и гидроксильное число. Д. Васкевич

7667. **Определение вицинальных гликолей окислением перйодатом в неводной среде.** Реддауэй (The determination of vicinal glycols by oxidation with periodate in non-aqueous media. Reddaway R. J. B.), Analyst, 1957, 82, № 976, 506—511 (англ.)

Пробу, содержащую 140—160 *μэкв* определяемого в-ва, растворяют в 5 *мл* этанола или пипеткой берут 5 *мл* его этанольного р-ра, прибавляют точно 5 *мл* перйодатного реактива, закрывают пробкой, перемешивают и оставляют в темноте на 1¼ часа. Одновременно ставят холостой опыт с 5 *мл* перйодатного реактива и 5 *мл* этанола. В каждую колбу (пробу и холостую) прибавляют 10 *мл* 1 *M* р-ра $NaHCO_3$, 5 *мл* 0,1 н. р-ра арсенита Na и 2 *мл* 20%-ного р-ра KJ, перемешивая после добавления каждого р-ра. Через 15 мин. титруют 0,05 н. р-ром J_2, установленным по арсениту. Для приготовления перйодатного реактива 0,56—0,57 *г* HJO_4 растворяют в 15 *мл* этанола, содержащего 1,0 *г* триэтиламина и 3,0 *г* лед. CH_3COOH. Прибавляют 25 *мл* этилацетата и смесь фильтруют в мерную колбу емк. 50 *мл*, промывают этанолом на фильтре в ту же колбу. Доводят этанолом до метки и применяют не позже как через 2 часа после приготовления. Д. Васкевич

7668. **Фотометрическое определение ацетона и некоторых других метилкетонов.** Шедивец (Fotometrické stanovení acetonu a některých dalších methylketonů. Šedivec Václav), Chem. listy, 1957, 51, № 1, 63—67 (чешск.)

Для колич. определения небольших кол-в ацетона (I) и некоторых метилкетонов ($CH_3COC_2H_5$ (II), $CH_3COCH_2CH_2CH_3$ (III), $CH_3COCH_2COCH_3$ (IV)) водн. р-р исследуемого образца был подвергнут р-ции с гипобромитом щел. металла в течение 10 мин. при нормальной т-ре, и избыток гипобромита затем удален р-ром $Na_2S_2O_3$. После добавки пиридина смесь была нагрета до 50° в течение 18—20 мин. и после быстрого охлаждения льдом интенсивность образовавшегося красного окрашивания фотометрически измерена при 530 *мμ*. У I и метилкетонов окрашивание достигло максим. интенсивности уже после 3 мин., причем I был превращен в бромоформ (V) количественно, степень превращения II 81—88%, III 77—84%, IV 86—94%. Р-ция (10 мин.) с этанолом, изопропанолом или *втор*-бутанолом дала только 1—8% V. При помощи приведенного метода можно определить 0—250 γ I и 0—500 γ остальных метилкетонов. Установлено, что I можно определить с точностью ±5% также в присутствии 4-кратного избытка этанола. Jiří Vaněček

7669. **Определение ацетона в водном и бензольном растворе йодоформным методом Мессингера.** Голц, Глу (Determination of acetone in aqueous and benzene solution by Messinger's iodoform method. Goltz G. E., Glew D. N.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 5, 816—818 (англ.)

Изучен йодоформный метод Мессингера и показано, что в оптимальных условиях этот метод дает достаточно точные результаты. Для определения ацетона (I) в водн. р-рах аликвотные порции р-ра I добавляли к 5 *мл* 5 н. NaOH, вводили 50 *мл* ~0,1 н. р-ра J, через 10 мин. добавляли 5,25 *мл* 5 н. H_2SO_4, встряхивали и выделившийся J оттитровывали стандартным р-ром $Na_2S_2O_3$. Параллельно вели контрольный опыт. Погрешность определения 7—41 *мг* I составляет ±0,2%. Для определения I в бензольном р-ре аликвотные порции р-ра I добавляли к 5 *мл* 5 н. NaOH, вводили 50 *мл* 0,1 н. J, выдерживали, защищая от света, ≥30 мин. в ледяной воде, добавляли 5,25 *мл* 5 н. H_2SO_4 и оттитровывали J р-ром $Na_2S_2O_3$. Погрешность определения 7—41 *мг* I составляет ±1,1%. Т. Леви

7670. **Быстрый термометрический метод определения уксусного ангидрида.** Анджелеску, Бэрбулеску (Metodă termometrică rapidă pentru dozarea anhidridei acetice. Angelescu E., Bărbulescu N.), An. Univ. «C. I. Parhon». Ser. ştiinţ. natur., 1957, № 13, 93—100 (рум.; рез. русск., франц.)

Авторы усовершенствовали ранее опубликованный метод (Droop Richmond H., Eggleston J. A., Analyst, 1926, 51, 281) определения уксусного ангидрида (I) в присутствии CH_3COOH, основанный на измерении повышения т-ры Δt при смешении I с р-ром анилина (III) в толуоле. Δt пропорционально кол-ву тепла, выделившегося вследствие ацетилирования II. Прибор для определения I состоит из большой пробирки с боковым отводом, в которую вставлены мешалка и термометр с делениями через 0,1°. Для анализа в пробирку вносят 10 *мл* 20%-ного толуолового р-ра II и 1 *г* пробы и наблюдают повышение т-ры. Содержание I рассчитывают по ф-ле $C = K\Delta t$, где K — постоянная, значение которой находят экспериментально. Чистая CH_3COOH также дает небольшое повышение т-ры; поэтому необходимо вводить поправку. Б. Маноле

7671. **Полярографическое определение перекиси водорода и алифатических кислот при совместном присутствии.** Радак, Джуканович (Polarographic determination of hydrogen peroxide and aliphatic acids in mixtures. Radak Branislav B., Djukanovic Božidar Lj.), Bull. inst. Nucl. Sci., 1957, 7, 59—63 (англ.)

Показана возможность полярографич. определения H_2O_2 и ряда алифатич. к-т в смесях. Для каждой из изученных к-т установлено крит. отношение конц-ий

H_2O_2 и к-ты, выше которого практически невозможно определить конц-ию к-ты в присутствии H_2O_2. В случае HCOOH, CH_3COOH, $H_2C_2O_4$, янтарной и лимонной к-т указанные отношения соответственно равны 0,62; 0,44; 1,2; 0,79 и 1,55. При определении H_2O_2 и любой из указанных к-т при совместном присутствии к аликвотной части анализируемого р-ра прибавляют р-р Li_2SO_4 до получения 0,1 *M* р-ра по отношению к последнему, пропускают ток чистого N_2 до удаления O_2 и определяют конц-ию к-ты при пониженной чувствительности прибора; избыток к-ты нейтрализуют до получения pH ~ 4 (индикатор метиловый красный) и определяют H_2O_2 при повышенной чувствительности прибора. А. Зозуля

7672. **Спектрофотометрическое определение микрограммовых количеств щавелевой кислоты с использованием бензидинового комплекса меди.** **Драганич, Драганич** (Spectrophotometric determination of microgram quantities of oxalic, acid with Cu-benzidine complex. Draganić Zorica D., Draganić Ivan G.), Bull. Inst. Nucl. Sci., 1957, **7**, 53—58 (англ.)

Комплекс Cu(2+) с бензидином образует с $C_2O_4^{2-}$ соединение, р-р которого имеет максимум поглощения при 248 *mμ*. Для определения $C_2O_4^{2-}$ к аликвотной части анализируемого р-ра, помещенной в колбу емк. 10 *мл*, приливают 2 *мл* р-ра реагента, разбавляют до метки и фотометрируют. Для приготовления р-ра реагента растворяют 32,5 *г* бензидина в 2 *мл* 30%-ной CH_3COOH и разбавляют до 250 *мл*; 125 *г* $(CH_3COO)_2Cu$ растворяют в 250 *мл* H_2O и смешивают равные объемы полученных р-ров. Р-р сравнения готовят разбавлением 2 *мл* реагента до 10 *мл*. Р-ция протекает мгновенно при комнатной т-ре; р-ры реагента и образующегося комплекса с $C_2O_4^{2-}$ устойчивы продолжительное время. Метод более быстр, чувствителен и точен, чем существующие методы определения $C_2O_4^{2-}$. Определению не мешает H_2O_2; мешают органич. к-ты (лимонная и винная к-ты мешают менее сильно, чем муравьиная и гликолевая). Точность определения 2—3%. А. Зозуля

7673. **О количественном определении уксусного ангидрида.** **Новикова Е. Н., Петрова Л. Н.** Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 4, 534—539 (рез. англ.)

Предложен метод определения уксусного ангидрида, основанный на гидролизе при нагревании до 60—70° с обратным холодильником в течение 30 мин. или в присутствии H_2SO_4 при комнатной т-ре, с титрованием избытка воды реактивом Фишера. Гидролиз протекает количественно достаточно быстро в присутствии как основного (пиридин), так и кислотного (BF_3, H_2SO_4) катализаторов. Методы позволяют определять уксусный ангидрид в многокомпонентной смеси. Б. Шемякин

7674. **Открытие и определение гликолевой кислоты методом хроматографии на бумаге в продукте, получаемом в условиях высокого давления синтезом из формальдегида, окиси углерода и воды.** **Гуха, Чакрабарти, Бхаттачария** (Detection and estimation of glycollic acid by paper chromatography in the high pressure synthesis product from formaldehyde, carbon monoxide and water. Guha A. K., Chakrabarti J. K., Bhattacharyya S. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 3, B137—B138 (англ.)

Для открытия гликолевой к-ты (I) в присутствии различных других соединений, образующихся в процессе ее синтеза из CH_2O, CO и H_2O, предложен метод хроматографии на бумаге с применением в качестве р-рителя смеси бензиловый спирт-C_4H_9OH-85%-ная HCOOH. При хроматографии в восходящем потоке на листы бумаги наносили анализируемый продукт (0,005 *мл*) и к-ты, употребляемые в качестве контрольных (I, молочная и пировиноградная, 0,015—0,025 *мл* 1%-ного р-ра) и проявляли 2—12 час. при 29±2°. При радиальной хроматографии применяли герметич. камеры. Для опрыскивания употребляли р-р бромтимолового или бромфенолового синего. Для определения I в качестве р-рителя использовали смесь $CHCl_3$-C_2H_5OH-85%-ная HCOOH; соответствующие участки экстрагировали водой и титровали 0,02 н. р-ром NaOH по фенолфталеину. Описанные методы применимы для контроля процесса синтеза. Т. Леви

7675. **Разделение высших жирных кислот и их глицеридов хроматографией на бумаге.** **Голашек, Фрис** (Die papierchromatographische Trennung der höheren Fettsäuren und ihrer Glyceride. Holasek A., Fries J.), Mikrochim. acta, 1957, № 3—4, 469—473 (нем.; рез. англ., франц.)

Разделение высших жирных к-т, содержащих 10—22 атомов С в цепи, и их глицеридов осуществлено методом хроматографии на бумаге с обращенными фазами. Неподвижной фазой служила бумага, пропитанная 10%-ным р-ром в петр. эф. парафинового масла, освобожденного предварительно от ненасыщ. соединений. В качестве подвижной фазы применялись: 1) 90%-ная (по объему) CH_3COOH, насыщ. парафиновым маслом и 2) смесь из *изо*-C_3H_7OH, CH_3OH и H_2O (55 : 25 : 30). Проявление хроматограмм (ХГ) производилось в закрытых цилиндрах по нисходящему методу в течение 14—18 час. Открытие пятен разделенных в-в производилось последовательным опрыскиванием ХГ, после 15—20 мин. обработки их в конц. атмосфере O_3, сначала 0,1%-ным р-ром парарозоанилина в *изо*-C_3H_7OH, слегка подкисленным CH_3COOH и HCl, и через 5—10 мин. 5%-ным р-ром $NaHSO_3$ в ~0,2 н. HCl. Ненасыщ. соединения выступали при этом в виде фиолетовых пятен на ярко-красном фоне. Последующее опрыскивание ХГ 0,4 н. HCl переводит окраску пятен в темно-синюю на фиолетовом фоне, интенсивность которого в течение 1—2 дней постепенно увеличивается, отчего пятна становятся постепенно все менее отчетливыми. Пятна свободных к-т открывались последовательной обработкой параллельных ХГ р-ром $Cu(CH_3COO)_2$ и $K_4[Fe(CN)_6]$. Моноглицериды, поскольку они содержат α-моноглицериды, можно открывать также как многоатомные спирты последовательной обработкой ХГ р-рами KJO_4 и KJ + крахмал в виде белых пятен на синем фоне. Триглицериды в обоих подвижных р-рителях остаются у начальной линии ХГ, за ними располагаются диглицериды, затем свободные к-ты и, наконец, моноглицериды. Последние при проявлении 2-м подвижным р-рителем следуют непосредственно за его фронтом. А. Горюнов

7676. **К определению оксистеариновых кислот хроматографией на бумаге.** **Винзауэр** (Zur papierchromatographischen Bestimmung von Hydroxystearinsäuren. Winsauer K.), Mikrochim. acta 1957, № 3-4, 480—484 (нем.; рез. англ., франц.)

Для облегчения открытия насыщ. жирных к-т в присутствии ненасыщ. к-т переводят олеиновую, линолевую и линолиновую к-ты в соответствующие ди-(I), тетра-(II) и гекса-(III) оксистеариновые к-ты с последующим хроматографич. разделением их на бумаге. Для этого применяют смешанный р-ритель, состоящий из 75 ч. C_4H_9OH, 15 ч. C_2H_5OH, 8 ч. H_2O и 2 ч. конц. NH_4OH. Величины R_f I, II и III в этом р-рителе равны соответственно 0,65; 0,52 и 0,24. Моноокси- и триоксистеариновые к-ты имеют величины R_f, близкие к полученным для I и II, и потому их нельзя отличить от последних. Окисление упомянутых ненасыщ. к-т производят щел. р-ром $KMnO_4$ при 0°. Р-р для хроматогра-

фирования получают путем экстракции в C_2H_5OH из нейтрализованного по окончании окисления и выпаренного досуха р-ра. Открытие пятен **I**, **II** и **III** производят или с помощью 1%-ного р-ра бромкрезолового пурпурового в боратном буферном р-ре (желтые пятна на синем фоне), или путем последовательной обработки хроматограмм 0,01 *M* р-ром KJO_4 и 35%-ным насыщ. р-ром $Na_2B_4O_7$, содержащим 0,8% KJ, 0,9% H_3BO_3 и 3% растворимого крахмала (белые пятна на синем фоне). А. Горюнов

7677. Изучение гидроксамовых кислот. VII. Специфическое открытие эфиров муравьиной кислоты, их исследование в смесях, особенно в смесях с эфирами других карбоновых кислот. Гуаньини, Вонеш (Estudios sobre acidos hidroxamicos. VII. Reconocimiento especifico de esteres formicos; su investigacion en mezclas, especialmente con otros esteres carboxilicos. Guagnini Omar A., Vonesch Eugenio E.), An. Asoc. quim. argent., 1956, **44**, № 4, 195—202 (исп.; рез. англ.)

Описан специфич. метод определения микроколичеств эфиров муравьиной к-ты, основанный на превращении их в формгидроксамовую к-ту путем аминолиза в щел. среде. Р-ция специфична, эфиры других карбоновых к-т не мешают определению. Открываемый минимум 5 γ формильного радикала, образовавшегося из эфира муравьиной к-ты, предельная конц-ия 1 : 1 000 000. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 57851. Д. Васкевич

7678. Определение амидов карбоновых кислот омылением. Иоффе Б. В., Сергеева З. И., Ж. аналит. химии, 1957, **12**, № 4, 540—544 (рез. англ.)

Предложено 2 варианта способа определения омылением амидов карбоновых к-т, не требующего отгонки аминов. При определении сравнительно легко омыляемых амидов ~5 *мг-моль* амида муравьиной к-ты кипятят 1,5—2 часа с 20 *мл* 0,5 н. спирт. р-ра KOH и титруют 0,5 н. спирт. р-ром CH_3COOH по тимолфталеину. При определении трудноомыляемых первичных и вторичных амидов карбоновых к-т, а также N,N-диметиламидов 8—10 *мг-моль* амида кипятят 3—4 часа с 20 *мл* 1 н. р-ра KOH в этиленгликоле; избыток щелочи титруют спирт. р-ром CH_3COOH потенциометрически со стеклянным электродом. Точность определения 1%. Приведены пределы применимости метода. Б. Шемякин

7679. Способы определения нитрилов и амидов. Применение к анализу медикаментов, содержащих нитрильные и амидные группы. Андраде, Суарес, Галено-де-Андуэса, Вильяльба, Руис-Алонсо, Божон, Паэс-Пумар, Ромеро (Procedimientos de valoración de nitrilos y amidas. Improtancia de su aplicacion a drogas medicamentosas portadoras de dichas funciones. Andrade Jose Luis, Suarez Solon N., Galeno de Anduesa Adela, Villalba Gladys, Ruiz Alonso Carlos, Beaujon Felix M., Paez-Pumar Graciela, Romero C. Atilio), Rev. sanidad. y asist. social, 1956, **21**, № 3-4, 231—238 (исп.)

Для определения лекарственных в-в, содержащих нитрильные и амидные группы, в частности динитрила янтарной к-ты (**I**), салициламида (**II**) и ниацинамида (**III**), предложены методы гидролиза в кислой и щел. среде. Метод 1. Навеску 100 *мг* **I** или 300 *мг* **II** кипятят с 20 *мл* HCl (1 : 1) в течение ~1 часа в колбе с обратным холодильником. Р-р переносят в дистилляционную колбу, добавляют 200 *мл* воды, 20 *мл* 50%-ного р-ра NaOH и отгоняют выделяющийся NH_3 в приемник с 50 *мл* 0,1 н. H_2SO_4. Избыток H_2SO_4 оттитровывают 0,1 н. р-ром NaOH по метиловому красному. 1 *мл* 0,1 н. H_2SO_4 эквивалентен 4 *мг* **I** или 13,71 *мг* **II**. Метод 2. К 100 *мг* **I** или 300 *мг* **II** добавляют 100 *мл* воды и 200 *мл* 40%-ного р-ра NaOH. Р-р переносят в дистилляционную колбу и отгоняют ~150 *мл* дистиллата в приемник с 50 *мл* 0,1 н. H_2SO_4; избыток к-ты оттитровывают 0,1 н. р-ром NaOH по метиловому красному. Установлено, что метод 1 дает более точные результаты, чем метод 2 при определении **I**; для определения **II** и **III** пригодны оба метода. Для определения замещ. амидов рекомендуется пользоваться модифицированным методом Кьельдаля. Т. Леви

7680. Определение цис-β-метокси-α-этоксиметилакрилонитрила. Будешинский, Ваничкова (Stanovení *cis*-β-methoxy-α-ethoxymethylakrylonitrilu. Buděsínský Břetislav, Vaníčková Eliška), Českosl. farmac., 1957, 6, № 6, 305—307 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Метод определения *цис*-β-метокси-α-этоксиметилакрилонитрила (**I**) в присутствии его *транс*-изомера и акрилонитрила основан на большей хим. активности **I** по отношению к р-ции присоединения брома, катализируемой пиридином и ртутью. Р-цию выполняют в лед. CH_3COOH и определяют избыток брома через 2 мин. после добавления KJ титрованием тиосульфатом. Ошибка определения **I** в присутствии его *транс*-изомера и акрилонитрила ⩽2,4%. Н. Г. Полянский

7681. Применение бензамида, *n*-нитробензамида, бензсульфамида, *n*-толуолсульфамида и ацетамида для идентификации аминов с длинной цепью в виде их производных. Сасин, Батт, Баррор, Сасин (Benzamides, *p*-nitrobenzamides, benzenesulfonamides, *p*-toluenesulfonamides, and acetamides as identification derivatives of long-chain amines. Sasin Richard, Butte Walter A., Jr, Borror Alan L., Sasin George S.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, **34**, № 7, 358—360 (англ.)

Для идентификации аминов C_{12}—C_{18} (N-додецил-, тетрадодецил-, гексадецил- и октадециламинов) получены их производные с амидами, перечисленными в названии статьи. Получение производных бензсульфамида, *n*-толуолсульфамида и *n*-нитробензсульфамида. К 20 *мл* метанола прибавляют 0,01 моля исследуемого амина и 3 *мл* 20%-ного NaOH. Эту смесь встряхивают с 20%-ным избытком соответствующего сульфохлорида в течение 5 мин. Твердый остаток фильтруют, промывают 10 *мл* 3 *M* р-ра HCl; образовавшееся производное перекристаллизовывают из этанола до постоянной т-ры плавления. Получение производных бензамида и *n*-нитробензамида. К р-ру 0,02 моля исследуемого амина в 50 *мл* сухого бензола прибавляют 0,025 моля бензоилхлорида или *n*-нитробензоилхлорида и смесь кипятят 1 час с обратным холодильником. Затем прибавляют 50 *мл* бензола, смесь нагревают до кипения и горячий р-р фильтруют через складчатый фильтр. По охлаждении выпадают бесцветные кристаллы, отделяемые фильтрованием; их перекристаллизовывают из этанола до постоянной т-ры плавления. Получение производных ацетамида. Смесь 0,02 моля исследуемого амина, 25 *мл* лед. CH_3COOH и 10 *мл* уксусного ангидрида кипятят 1 час с обратным холодильником. Р-р выливают на 150 *мл* ледяной воды и отфильтровывают выпавший осадок. N-гексадецил- и N-октадецилацетамиды перекристаллизовывают до постоянной т-ры плавления из этанола, а додецил- и тетрадецилацетамиды из эфира. Синтезировано 17 ранее не описанных соединений. Для всех полученных в-в приведены т-ры плавления. Д. Васкевич

7682. Способ определения амилнитрита. Токар, Шимоньи (Eljárás amilnitrit meghatározására. Tokár Géza, Simonyi István), Acta

pharmac. hung., 1957, 27, № 1-2, 20—22 (венг.; рез. нем.)

1—1,2 *г* исследуемого в-ва растворяют в 50 *мл* спирту; 5 *мл* этого р-ра приливают в колбу, содержащую 40—50 *мл* 0,1 н. р-ра $KMnO_4$ и 5 *мл* 10%-ной H_2SO_4. Колбу быстро закрывают и, часто взбалтывая, оставляют на 15 мин. Смесь переливают в колбу для перегонки вместе с промывными водами, осторожно нейтрализуют 10%-ным р-ром NaOH, прибавляют 0,5 *г* катализатора Ренея и доводят до кипения. Во время кипения по каплям прибавляют 5 *мл* 1%-ного NaOH и перегоняют в приемник, содержащий 20 *мл* 0,1 н. HCl и метиловый оранжевый. Когда остается 10 *мл* р-ра, приливают воду и опять перегоняют для промывки. С целью удаления CO_2 дистиллят кипятят 3 мин. и после охлаждения титруют избыток к-ты. Точность ±1%.

И. Криштофори

7683. **Модифицированный метод Фолина для определения первичных и вторичных аминов. Блау, Робсон** (A modified Folin method for estimating primary and secondary amines. Blau K., Robson W.), Chemistry and Industry, 1957, № 14, 424—425 (англ.)

Для определения аминов во фракциях, получаемых при колоночной хроматографии, 0,5 *мл* 1%-ного р-ра реактива Фолина добавляют к 5 *мл* анализируемого р-ра (<4 *μмоля* амина) с pH 9,8, выдерживают 3 часа в темноте при 18—20°, подкисляют ацетатным буферным р-ром с pH 3 (0,5 *мл*), добавляют 1 *мл* р-ра $Na_2S_2O_3$. Через 10 мин. фотометрируют при 476 *мμ*, употребляя в качестве р-ра сравнения р-р контрольного опыта, проведенного с 5 *мл* воды. Приведены оптич. плотности и чувствительность метода для ряда аминов и аминокислот. Ca^{2+}, Cd^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Sr^{2+} и Fe^{2+} слабо мешают; Ag^{+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+} и Fe^{3+} сильно мешают; Hg^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+} и Al^{3+} вызывают обесцвечивание реактива.

Т. Леви

7684. **Совместное применение ангидрида уксусной кислоты и уксуснокислой ртути (2+) при титровании в ледяной уксусной кислоте. Дьенеш** (Ecetsavanhidrid és higany (II) acetál együttes alkalmazása jégecetes közegben történő titrálásoknál. Gyenes István), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 2-3, 94 (венг.; рез. нем.)

Для определения солянокислых солей третичных аминов в присутствии солянокислых солей ацетилирующихся аминов без предварительного выделения оснований из солей применяют ацетилирующую смесь, содержащую смесь уксусного ангидрида и ацетата Hg (2+), растворенного в уксусной к-те. К навеске, содержащей 0,3—0,5 *мэкв* третичного амина, прибавляют 20—40 *мл* ацетилирующей смеси и оставляют стоять 1—3 часа при 20—25°. Титрование ведется 0,05 н. хлорной к-той (р-р в лед. CH_3COOH). Индикатор — кристаллич. фиолетовый или крезоловый красный. Ацетилирующая смесь: р-р 0,3 *г* ацетата Hg(2+) и 40—80 об·% уксусного ангидрида в х. ч. CH_3COOH. Ошибка определения ~1%.

И. Криштофори

7685. **Определение аминокислот в виде фенилтиогидантоиновых производных. I. Микросинтез 3-фенил-2-тиогидантоинов из аминокислот. Шёквист** (Determination of amino acids as phenyl thiohydantoin derivatives. I. Micro synthesis of 3-phenyl-2-thiohydantoins from amino acids. Sjöquist John), Arkiv kemi, 1957, 11, № 2, 129—135 (англ.)

Для идентификации аминокислоты предложено производить микросинтез ее фенилтиогидантоинового производного $C_6H_5 \cdot N - CS - NH - CHR - CO$ (I). 10—100 *μг* пробы растворяют в 0,1 н. HCl и выпаривают в эксикаторе над KOH. Выпаривание повторяют дважды, прибавляя каждый раз несколько капель воды. К сухому остатку, растворенному в 50 *μл* свежеприготовленного буферного р-ра, pH 10,1 (2,00 *мл* 2 н. CH_3COOH и 1,20 *мл* триэтиламина дополняют водой до 25 *мл* и смешивают затем с 25 *мл* ацетона), прибавляют 50 *μл* р-ра C_6H_5NCS (6 *μл* в 1 *мл* ацетона). Смесь оставляют на 2½ часа в водяной бане при 25° и выпаривают досуха, применяя сначала в течение 15 мин. водяной насос, а затем в течение 2 час. масляный насос при 0,01 *мм* рт. ст. К сухому остатку, представляющему собой фенилтиокарбамилпроизводное аминокислоты $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot HN \cdot CHR \cdot COOH$, прибавляют 100 *μл* воды и 200 *μл* CH_3COOH, насыщ. газообразным HCl. Смесь плотно закупоривают, оставляют на 6 час. в водяной бане при 25° и выпаривают досуха в эксикаторе над KOH. Выход I ~100%, за исключением серина (выход I которого 82,6%). Остаток, представляющий собой I, растворяют в этаноле и определяют коэф. мол. поглощения (ε) при 245 и 269 *мμ*. Соотношение $\varepsilon_{245}/\varepsilon_{269}$ является характерным для I аминокислот: серин 0,35, цистеиновая к-та 0,36, фенилаланин 0,37, аргинин, изолейцин, лейцин и валин 0,38, аланин и глутаминовая к-та 0,39, аспарагиновая к-та и метионин 0,40, триптофан 0,41, гликоколь, гистидин и тирозин 0,42, треонин 0,46, пролин 0,67, лизин 0,72, оксипролин 0,65. Максимум поглощения I валина ~269 *мμ* (ε 16 500), минимум ~245 *мμ* (ε 6200, в сп.)

Н. Туркевич

7686. **Цветная реакция для открытия барбитуратов и гидантоинов. Броккельт** (Eine Farbreaktion zum Nachweis von Barbituraten und Hydantoinen. Brockelt G.), Pharmazie, 1957, 12, № 4, 215—219 (нем.)

Для выполнения цветной р-ции навеску (1—100 *мг*) барбитурата обрабатывают при выдержке в течение 20 мин. в кипящей водяной бане 200 *мг* KNO_3 и 2 каплями конц. H_2SO_4. Добавляют 30 *мл* воды и встряхивают с 30 *мл* $CHCl_3$. Органич. слой промывают 10 *мл* воды; оставшийся после удаления органич. слоя водн. слой, содержащий продукт нитрования, встряхивают с 30 *мл* эфира и промывают эфирный слой 10 *мл* воды. Из полученного ранее хлороформного и из эфирного экстрактов отгоняют р-ритель, каждый остаток растворяют в 2 *мл* ацетона, к р-рам в ацетоне добавляют по 1 капле 50%-ного р-ра NaOH, встряхивают 2 мин. и наблюдают окраски обоих экстрактов. Окраска развивается лишь в том случае, если H или CH_2-группа барбитуровой к-ты замещены изоциклич. 6-членным кольцом. Наблюдая окраски обоих экстрактов, можно произвести дальнейшую, более точную идентификацию производных барбитуровой к-ты.

Т. Леви

7687. **Применение ионитов в фармацевтическом анализе. X. Исследование поведения барбитуратов на анионитах. Йиндра, Балак** (Měniče iontů ve farmaceutické analyse. X. Studie o chování barbiturátů na měničích aniontů. Jindra Antonín, Balák František), Českosl. farmac., 1957, 6, № 3, 148—150 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Изучено поведение барбитуратов (Б) на анионитах амберлит IRA 400 и леватит MN в OH-форме; р-р 0,2 *г* Б в 20 *мл* 90%-ного CH_3OH пропускали со скоростью 1 *мл/мин* и промывали 50 *мл* 90%-ного CH_3OH. В качестве элюента употребляли 50 *мл* 0,2 *M* р-ра CH_3COOH в 95%-ном CH_3OH. Выполнено разделение барбиталя, фенобарбиталя, аллобарбиталя, аллипропиналя, гексобарбиталя, наркобарбиталя и тиопентобарбиталя и установлена применимость ионитов для разделения различных Б. Сообщение IX см. РЖХим, 1954, 15090.

Т. Леви

7688. **Аналитическая химия этилкротилбарбитуровой кислоты. II. К вопросу о титриметрическом определении барбиталей в смесях и лекарственных препаратах. Хорш** (Beiträge zur maßanalytischen Bestimmung von Barbitalen in Gemischen und Arznei-

zubereitungen. II. Mitt. zur analytik der Äthylcrotylbarbitursäure. H o r s c h W.), Pharmazie, 1957, **12**, № 4, 212—215 (нем.)

Для определения этилкротилбарбитуровой к-ты (I) в присутствии других лекарственных в-в предложены ацидиметрич., бромометрич. и аргентометрич. методы. 1. Навеску ($\sim$0,2 *г* I) заливают 16 *мл* 90%-ного C_2H_5OH и 14 *мл* воды, нагревают на водяной бане, охлаждают, фильтруют, промывают остаток C_2H_5OH (2×5 *мл*) и титруют фильтрат (+промывные воды), после добавления 1 *мл* 0,1%-ного спирт. р-ра тимолфталеина, 0,1 н. р-ром NaOH. 1 *мл* 0,1 н. NaOH эквивалентен 21,02 *мг* I. В присутствии фосфата кодеина водно-спирт. р-р обрабатывают $CaCO_3$. Кофеин, теобромин, феназон, ацетанилид, фенатицетин, оксиэтилтеофиллин, кодеин и аминофеназон не мешают; теофиллин, теофиллинэтилендиамин, амид и *изо*-пропиламид салициловой к-ты мешают. Возможно титрование р-ром CH_3ONa в среде диметилформамида (II) (р-ритель состоит из 15 *мл* II + 5 *мл* C_6H_6). 2. Бромометрич. метод определения I соответствует описанному в сообщении 1. 3. Навеску ($\sim$0,25 *г* I) встряхивают с 20 *мл* смеси из 15 *мл* р-ра Na_2CO_3 (DAB6) и 20 *мл* воды, фильтруют, промывают остаток на фильтре указанной смесью и титруют фильтрат (+промывные воды) 0,1 н. р-ром $AgNO_3$ до неисчезающего помутнения. Ацетилсалициловая к-та, амид и изопропиламид салициловой к-ты, фенацетин, кофеин и молочный сахар не мешают. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 71981. Т. Леви

7689. Определение тиомочевины и ее метильных производных путем окисления гипойодитом с определением конечной точки при помощи однохлористого йода; титрование тиомочевины йодатом с определением конечной точки при помощи однобромистого йода. Дешмукх, Бапат (Determination of thiourea and its methyl derivatives by hypoiodite oxidation, and iodine monochloride end point; iodine bromide end point in the titration of thiourea with iodate. D e s h m u k h G. S., B a p a t M. G.), Z. analyt. Chem., 1957, **156**, № 4, 276—280 (англ.)

Метод контроля процесса окисления гипойодитом путем титрования р-ром JO_3 с обнаружением конечной точки при помощи JCl (Lang R., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1925, **142**, 280) применен, с некоторыми изменениями, для определения $CS(NH_2)_2$ (I) и ее метилового эфира. К 10—15 *мл* анализируемого р-ра (0,1—0,3% I) добавляют 5—10 *мл* 0,5 *M* р-ра JCl, затем 20%-ный р-р KOH (1—2%-ный избыток щелочи), через 5—15 мин. добавляют охлажд. 12 *M* HCl до кислотности полученного р-ра 6—7 н. Вводят 5 *мл* CCl_4 и титруют 0,025 *M* р-ром KJO_3, 0,1 н. р-ром $KMnO_4$ или $Ce(SO_4)_2$ до исчезновения окраски (за счет J_2) органич. слоя. Возможно титрование методом заторможенной конечной точки при разности потенциалов между электродами 0,1 *в*. 1 моль I эквивалентен 2 молям KJO_3. Для определения I можно также применять метод с JBr. Т. Леви

7690. Модифицированный метод количественного определения дифенила в плодах цитрусовых растений. Стэнли, Ваннир, Джентили (A modified method for the quantitative estimation of diphenyl in citrus fruits. S t a n l e y W. L., V a n n i e r S. H., G e n t i l i B.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1957, **40**, № 1, 282—286 (англ.)

Описанный ранее метод определения дифенила (I) в плодах цитрусовых растений (РЖХим, 1955, 44931) модифицирован для получения более точных результатов. Пластинки с кремневой к-той получали ранее описанным методом (РЖХим, 1955, 40331); для нанесения покрытий на стекло употребляли смесь из 5,7 *г* кремневой к-ты, 3 *г* крахмала, 5 *г* сульфида Zn-Cd, 0,5 *г* силиката Zn и 100 *мл* воды; смесь нагревали до 68°, вводили 10 *мл* воды, нагревали до 72° и наносили на стеклянные пластинки. Измельченные анализируемые фрукты обрабатывали водой и выделяли из водн. вытяжки I (+ примеси) отгонкой с паром в модифицированном приборе Клевенджера. В приемник вводили смесь воды с небольшим кол-вом *н*-гептана или изооктана. Для выделения I из органич. слоя применяли хроматографирование на стеклянных пластинках с покрытием из кремневой к-ты (см. выше); в качестве проявителя употребляли низкокипящий (30—60°) петр. эфир. Полученные хроматограммы изучали в УФ-свете; пятно I расположено примерно в середине полосы. Соответствующий участок покрытия снимали, обрабатывали 15 мин. 5 *мл* 95%-ного C_2H_5OH, р-р отфильтровывали при помощи фильтровальной трубочки и измеряли оптич. плотность фильтрата при 248 *мμ*. Т. Леви

7691. Окисление органических соединений. Сообщение XIII. О перманганатном методе анализа смесей алкилбензолов. Суворов Б. В., Хмура М. И., Монастырева И. Н., Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1956, вып. 10, 72—80

Изучено окисление толуола, этилбензола, *о*-, *м*- и *п*-ксилолов, *о*-, *м*- и *п*-толуиловых и *о*- и *м*-фталевых к-т перманганатом К в различных условиях. Установлено, что среди всех изученных продуктов только *п*-ксилол и *п*-толуиловая к-та количественно окисляются в терефталевую к-ту. При окислении остальных в-в максим. выход соответствующих ароматич. к-т невысок. Оптимальные условия окисления различных исследованных алкилбензолов неодинаковы. Показано, что перманганатный метод непригоден для точного колич. анализа состава сложных смесей алкилбензолов. Сообщение XI см. РЖХим, 1956, 32352. Резюме автора

7692. О хроматографии на бумаге простых фенолов, ароматических оксикарбоновых кислот и их амидов в кислой и щелочной среде. Бекемейер (Zur Papierchromatographie einfacher Phenole, aromatischer Oxycarbonsäuren und aromatischer Oxycarbonsäureamide in sauren und alkalischen Medien. B e k e m e i e r H.), Pharmazie, 1957, **12**, № 4, 181—186 (нем.)

Методом хроматографии на бумаге в восходящем потоке с применением в качестве р-рителя смесей *н*-C_4H_9OH-лед. CH_3COOH-вода-гликоль и *н*-C_4H_9OH-1,5 н. NH_4OH изучена возможность разделения ряда фенолов, ароматич. оксикарбоновых к-т и их амидов. Гидрохинон, пирогаллол, флороглюцин, оксигидрохинон и галловая к-та в щел. среде окисляются и при опрыскивании хроматограмм (1%-ным р-ром $Fe(NO_3)_3$ в 0,07 н. HNO_3) не могут быть идентифицированы. При элюировании указанных соединений вымываются продукты их окисления. При попытках хроматографич. разделения фенолов, присутствующих в моче, обнаружены коричневые продукты поликонденсации, с трудом отличимые от красящих в-в мочи. Описанное окисление может быть использовано для разделения легко и трудно окисляемых или неокисляемых в-в. Т. Леви

7693. Определение фенолов и карбоновых кислот при совместном присутствии. Дьенеш (Fenolok és karbonsavak meghatározása egymás mellett. G y e n e s I s t v á n), Magyar kém. folyóirat, 1957, **63**, № 2—3, 95 (венг.; рез. нем.)

Способ основан на 2-ступенчатом изменении окраски индикатора азофиолетового (*п*-нитробензолазорезорцин) при титровании метилатом К в среде пиридин-ацетон или другого органич. р-рителя. Изменение окраски от желтой до оранжевой соответствует нейтрции карбоксильной группы, а переход окраски в синевато-фиолетовую — связыванию фенольного гидроксила. Определение возможно также, если обе группы находятся в одной молекуле. Навеску пробы, взятую

так, чтобы на титрование пошло 6—10 *мл* 0,1 н. CH_3OK, растворяют в 30—40 *мл* смеси ацетон-пиридин (85 : 15), нейтрализованной по азофиолетовому, и титруют 0,1 н. р-ром CH_3OK. Индикатор пригоден для дифференцированного титрования дикарбоновых к-т, если разница в константах диссоциации (в воде) больше 10^{-5}. Точность метода ~1%. Д. Васкевич

7694. **Применение метода спектроскопии в инфракрасной области в качестве количественного аналитического метода в промышленном органическом синтезе. Хокс** (Infra-red spectroscopy as a quantitative analytical method in general chemicals manufacture. Hawkes J. C.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 3, 123—130 (англ.)

Описано применение метода спектроскопии в ИК-области для контроля произ-ва пентахлорфенола (определение фенола, 2- и 4-хлорфенолов, 2,4- 2,6-дихлорфенолов, 2,4,6-трихлорфенола, 2,3, 4,6-тетрахлорфенола и пентахлорфенола), 2,4-дихлорфеноксиуксусной к-ты (определение феноксиуксусной, 4- и 2-хлорфеноксиуксусных к-т, 2,6-, 2,4-дихлорфеноксиуксусных к-т, 2,4,5- и 2,4,6-трихлорфеноксиуксусных к-т) и *n*-фенетидина (определение *n*- и *o*-нитрофенетолов, *o*-, *м*- и *n*-хлорнитробензолов, а также *n*- и *o*-фенетидинов, *o*-, *м*- и *n*-хлоранилинов и анилина). При изучении продуктов хлорирования фенола использовали однолучевой спектрометр; в качестве р-ра сравнения употребляли р-ритель (CS_2), светопоглощением которого пренебрегали. При контроле произ-ва 2,4-дихлорфеноксиуксусной к-ты использовали также однолучевой спектрометр и применяли дифференциальный метод (р-ритель — ацетон). При контроле произ-ва *n*-фенетидина использовали 2-лучевой спектрометр; анализ вели дифференциальным методом (р-ритель — CS_2). Т. Леви

7695. **Применение скелетного никелевого катализатора к анализу ряда органических соединений. Горячева Н. С.**, Мед. пром-сть, СССР, 1957, № 3, 32—35

Скелетный Ni-катализатор применен для колич. восстановления фенилгидразина и его производных с заместителями в бензольном ядре, гидразидов к-т, производных семикарбазида и полупродуктов восстановления нитробензола. Навеску в-ва 0,1 *г* кипятят 1 час с 25 *мл* 0,5 н. спирт. р-ра KOH и 2—3 *г* активного катализатора. После отгонки спирта полученный амин титруют р-ром $NaNO_2$. При анализе йодфенилгидразина титрование производят после отгонки образующегося $C_6H_5NH_2$ с паром; в случае диазоаминобензола титрование ведут при 0° (титруется 1 группа NH_2 *n*-фенилендиамина). При определении гидразида изоникотиновой к-ты употребляют 5 *г* катализатора; восстановление ведут в спец. приборе (приведена схема). Образующийся NH_3 отгоняют с паром в приемник с титрованным р-ром к-ты, избыток которой оттитровывают щелочью по метиловому красному. Т. Леви

7696. **Фотометрическое микроопределение акарицида 4,4'-дихлор-альфа-(трихлорметил)бензгидрола (FW-293). Розентал, Фрайсон, Гантер** (Colorimetric microdetermination of the acaricide 4,4'-dichloro-alpha-(trichloromethyl) benzhydrol (FW-293). Rosenthal Isadore, Frisone G. J. Gunther F. A.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 7, 514—517 (англ.)

Метод заключается в разложении пробы в-ва (р-р в циклогексане) в токе азота 50%-ным р-ром NaOH в кипящей водяной бане в течение 25 мин. и конденсации стехиометрически выделяющегося хлороформа с пиридином. Образующийся продукт р-ции окрашен в красный цвет (λ 530 *мμ*, мол. коэф. абсорбции 14,150 в водн. р-ре пиридина). Содержание в-ва в пробе определяют по интенсивности окраски. Приведена схема аппаратуры и подробное описание пользования ею. Определению мешают перечисленные ниже в-ва, а также соединения, из которых эти в-ва могут образоваться в описанных выше условиях: CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, CH_3CCl_3H, $CHCl_2$-$CHCl_2$, $CHBr_3$, *n,n'*-ДДТ, *n,n'*-ТДЕ, гексахлоран и пертин (этильный аналог ТДЕ). Не мешают определению в-ва, находящиеся в экстракте петр. эфиром из томатов и фруктов. Д. В.

7697. **Спектрофотометрическое микроопределение в ультрафиолетовой области акарицида 4,4'-дихлор-α-(трихлорметил)-бензгидрола (FW-293). Гантер, Блинн** (Ultraviolet spectrophotometric microdetermination of the acaricide 4,4'-dichloro-alpha-(trichloromethyl)-benzhydrol (FW-293). Gunther F. A., Blinn R. C.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 7, 517—519 (англ.)

Метод основан на неполном гидролизе определяемого продукта до *n,n'*-дихлорбензофенона и определении содержания последнего по абсорбции в УФ-свете при 264 *мμ* или по абсорбции его 2,4-динитрофенилгидразона при 510 *мμ* в спирт. р-ре щелочи. Для определения р-р пробы в петр. эфире экстрагируют подкисленным ацетонитрилом (1 *мл* лед. CH_3COOH (I) на 100 *мл* ацетонитрила), затем экстрагируют из этого слоя петр. эфиром, промывают, сушат безводн. Na_2SO_4 и упаривают до объема 1—2 *мл*. Окисление ведут Cr_2O_3 (9 *г*) в среде лед. I (50 *мл*) в течение 10 мин. После появления зеленоватого оттенка р-ра прибавляют еще 6 *г* Cr_2O_3 и выдерживают еще 10 мин., затем р-р экстрагируют петр. эфиром, эфирный слой промывают последовательно 0,1%-ным р-ром I, 4%-ным р-ром NaOH, сушат безводн. Na_2SO_4 и концентрируют до объема 1—2 *мл*, переносят в мерную колбу емк. 10 *мл*, содержащую петр. эфир, упаривают досуха, прибавляют 5 *мл* 95%-ного этанола и упаривают до объема 1—2 *мл*. После разбавления до метки 95%-ным этанолом определяют экстинкцию при 264 *мμ*. Глубина превращения определяемого соединения составляет ~ 80%. Содержание продукта определяют по калибровочной кривой, для построения которой обрабатывают аналогично навески 4,4'-дихлор-α-(трихлорметил)-бензгидрола аналитич. чистоты. Обязательно ставят контрольный (холостой) опыт. Закон Бера соблюдается в интервале 10—280 γ (при 264 *мμ*). Открываемый минимум 10 γ (глубина превращения 84%) в присутствии экстракта кожуры цитрусовых, который не мешает определению. Д. Васкевич

7698. **Полярографический анализ диазониевой соли 4-амино-4-оксидифениламина. Ли Шань-фу** (4 氨基-4氧二苯胺重氮鹽(凡拉明藍B鹽)的極譜分析.李善馥), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1957, № 4, 153 (кит.)

$CH_3OC_6H_4NHC_6H_4N_2X$ дает при полярографировании две волны. Высота 1-й волны мало меняется с изменением конц-ии (*c*). Высота 2-й волны увеличивается с *c* и уменьшением pH р-ра. В области *c* 0,0008—0,0016 *M* наблюдается линейная зависимость между высотой полуволны и *c*. Определение ведут при 0°—5°, фоном служит 0,1 н. HCl или соответствующий буферный р-р. Сун-ин Чжу

7699. **Разделение продуктов окисления некоторых ароматических аминов хроматографией на бумаге. Ян, Колшек, Перпар** (Papierchromatographische Trennung der Oxydationsprodukte einiger aromatischer Amine. Jan J., Kolšek J., Perpar M.), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 11, 353—356 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Исследованы методом хроматографии на бумаге продукты окисления монометиланилина (I), диметиланилина (II), диэтиланилина (III), бензидина (IV), анилина (V) и дифениламина (VI) двуокисью Pb в р-рах CH_3COOH или H_3PO_4 (р-ция Лаутша). В слабокислых р-рах часто образуются многочисленные очень малоустойчивые продукты, склонные к дальнейшим р-циям,

напр. полимеризации, присоединению, конденсации и гидролизу. Напротив, в сильнокислых р-рах образуются определенные продукты с устойчивой окраской, вполне пригодные для фотометрич. определения исходных аминов. Окисление аминов производят при комнатной т-ре добавлением избытка PbO_2 к р-ру (100 *μг/мл*) амина в соответствующей к-те. По окончании окисления избыток PbO_2 отцентрифугируют, продукты окисления экстрагируют смесью $(C_2H_5)_2O$, C_6H_6 и C_2H_5OH (2 : 1 : 1) и хроматографируют по нисходящему методу. Неподвижной фазой служит H_2O, которой бумагу предварительно насыщают до максим. влажности. Подвижной фазой при работе с нейтр. р-рами служит смесь CH_3OH, C_6H_6, *изо*-C_5H_9OH, H_2O (37,7 : 18,8 : 18,8 : 24,5), а при работе с кислыми р-рами смесь C_2H_5OH, C_6H_6, *изо*-C_5H_9OH, H_2O, H_2SO_4 (98%-ная) (33,0 : 21,4 : 21,4 : 15,4 : 8,8) или смесь C_2H_5OH, C_6H_6, *изо*-C_5H_9OH, H_3PO_4 (89%-ная) (17,5 : 35,0 : 31,7 : 15,8). Пятна исходных аминов на хроматограммах (ХГ) открывают в виде азокрасителей, получаемых путем диазотирования 0,2%-ным р-ром $NaNO_2$ в 0,1 н. HCl с последующей обработкой щел. р-ром β-нафтола. Производные ди- и трифенилметана открывают простым подкислением ХГ. N-замещенные бензидина открывают обработкой ХГ HCl с последующим окислением Cl_2 или NO. А. Горюнов

7700. Определение микрограммовых количеств анилина, метиланилина и диметиланилина в их смеси. **Беляков А. А., Горбылева Н. В.**, Ж. аналит. химии, 1957, 12, № 4, 545—549 (рез. англ.)

Разработан фотометрич. метод определения микрограммовых кол-в метиланилина (I) и раздельного определения анилина (II), I и диметиланилина (III) в р-рах и воздухе, основанный для II и III на р-циях азосочетания с α-нафтолом при pH 11,5 и *м*-нитрофенилдиазонием при pH 4,7—5,1, а для I и II — на р-циях с хлорамином Б и сочетания продуктов окисления с фенолом. Чувствительность метода 1 γ амина, ошибка определения 6—13%. Б. Шемякин

7701. Анилиды кислот. V. Качественное разделение анилидов жирных кислот методом хроматографии на бумаге. VI. Количественное определение анилидов жирных кислот методом хроматографии на бумаге. **Йонге, Верхаге** (Acid anilides. V. Qualitative separation of fatty acid anilides by paper chromatography. VI. Quantitative paper chromatographic analysis of fatty acid anilides. Jonge A. P. de, Verhage A.), Recueil trav. chim. 1957, 76, № 3, 221—238; 239—248 (англ.)

V. При разделении анилидов жирных к-т (АЖК) методом хроматографии на бумаге в качестве подвижной фазы используют циклогексан. Выбор неподвижной фазы зависит от к-ты; для АЖК C_4 — C_{12} употребляют 80%-ный CH_3OH, для C_2— C_6 50%-ный C_2H_5OH, для C_1— C_5 20%-ный пропанол-1. В качестве элюента используют смесь из 20% неподвижной фазы и 80% циклогексана. Полоску бумаги Шлейхер-Шюлль № 2040 *a* шириной ~ 75 и длиной ~450 *мм* промывают 96%-ным C_2H_5OH, сушат при ~ 80°, выдерживают 16—20 час. над элюентом при 15 или 20°, погружают (на глубину 5 *мм*) в элюент и хроматографируют 2—3 часа. Затем отмечают линию фронта, дают испариться циклогексану и пятна оценивают спектрофотометрически. Показано, что функция $R_м = f(n)$, где $R_м = \lg(1 - R_f)/R_f$, *n* — число атомов С в цепи, может быть выражена прямой $R_м = -an + b$.

VI. При колич. анализе АЖК употребляют в форме р-ра в абс. C_2H_5OH (5 *мг/мл*). После обнаружения пятен АЖК спектрофотометрич. методом участки пятен вырезают и кипятят 2 мин. в пробирке с 3 или 4 *мл* 96%-ного C_2H_5OH. Полученные р-ры разбавляют до 5 *мл* и спектрофотометрируют при 243 *мμ*, употребляя в качестве р-ра сравнения 96%-ный C_2H_5OH. Кол-во АЖК (в γ) вычисляют по ур-нию $x=(A - aB/b)\cdot10^3\ V/E$, где *A* — экстинкция $[\lg(I_0/I)]$ р-ра АЖК, *B* — экстинкция р-ра контрольного опыта, *a* — длина пятна на вырезанном участке (в *мм*), *b* — то же при контрольном опыте, *V* — первоначальный общий объем анализируемого р-ра АЖК, *E* — уд. поглощение. Для АЖК C_1 — C_{10} *E* составляет соответственно 112,8; 105,1; 97,3; 90,2; 83,6; 78,8; 73,2; 68,1; 64,4 и 61,2. Среднеквадратичная погрешность определения АЖК C_4— C_{10} равна 1,6%. Сообщ. IV см. РЖХим, 1957, 70915. Т. Л.

7702. Быстрое количественное определение гидрохинона. **Джордан** (Rapid quantitative determination of hydroquinone. Jordan Charles B.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 7, 1097—1098 (англ.)

Предложен быстрый и точный метод, основанный на титровании водн. р-ра гидрохинона (I) при pH 3,8—5,0 4%-ным водн. р-ром $FeCl_3\cdot6H_2O$ до тех пор, пока не перестанет появляться исчезающее зеленое окрашивание. Лучшие результаты получаются при 35°. Обязательно ставят контрольный опыт, в котором титруют навеску ~ 1 *г* х. ч. I. Исследован химизм процесса. Максим. ошибка 3,3% в пробе, содержащей 0,02—1,0 *г* I. Т. Матюшкова

7703. Новая качественная реакция 5-окси-1,4-нафтохинона и ее применение в колориметрическом анализе. **Айзенберг Л. Н.**, Тр. Кишиневск. с.-х. ин-та, 1956, 11, 29—36

Качественная р-ция на юглон (5-окси-1,4-нафтохинон) выполняется с никель-бикарбонатным реактивом; она основана на образовании Ni-соли юглона. К спирт. р-ру юглона прибавляют по 1 *мл* 3%-ного водн. р-ра $Ni(NO_3)_2\cdot6H_2O$ и 0,1%-ного р-ра $NaHCO_3$. Карбонат Ni реагирует с юглоном и образует интенсивную, устойчивую фиолетовую внутрикомплексную Ni-соль $C_{20}H_{10}O_6Ni$. Чувствительность с 0,15%-ным спирт. р-ром юглона 1 : 250 000 (в отсутствие Cu, Fe^{2+}, Co, Cr^{2+}). Никель-бикарбонатная р-ция пригодна для фотометрич. определения содержания юглона. Для приготовления эталона применяют спирт. р-р свежевозогнанного юглона (т. пл. 154°). Л. Чепелева

7704. Хроматография на бумаге 2,4-динитрофенилгидразонов алкадиен-2,4-алей. **Форс, Данстон, Старк** (Paper chromatography of 2,4-dinitrophenylhydrazones of alk-2,4-dienals. Forss D. A., Dunstone E. A., Stark W.), Chemistry and Industry, 1957, № 17, 521 (англ.)

Разработанный ранее метод хроматографич. разделения 2,4-динитрофенилгидразонов (ДНФГ) (РЖХим, 1955, 34769) применен для разделения ДНФГ алкадиен-2,4-алей, в частности гексадиен-2,4-аля, гептадиен-2,4-аля, октадиен-2,4-аля, нонадиен-2,4-аля, декадиен-2,4-аля и ундекадиен-2,4-аля (R_f соответственно 0,40; 0,50—0,60; 0,50—0,60; 0,70; ~0,80; ~0,80). Установлено, что наличие двойной связи в положении 2 снижает значение R_f ДНФГ алкадиен-2,4-аля до такового для насыщ. альдегида с числом С-атомов, на единицу меньшим. Наличие двойной связи в положениях 2 и 4 снижает значение R_f до величины, характерной для насыщ. альдегида с числом С-атомов, на 3 единицы меньшим. Т. Леви

7705. Новый аналитический метод для дифенилтиомочевины. **Эрнандес-Гутьеррес** (Nuevo metodo analitiço para la difeniltiourea. Hernandez-Gutiérrez Francisco), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1957, B53, № 3, 211—216 (исп.; рез. англ.)

Открытие дифенилтиомочевины (I) основано на ее взаимодействии с щел. р-ром K_2HgJ_4 с образованием желтого комплекса брутто-формулы $C_{26}H_{20}Hg_3J_2N_4S_2$.

Окраска подчиняется закону Бера до 150 γ/*мл* I, чувствительность 10 γ/*мл*. М. Иванютин

7706. **Фотометрический метод определения 4-нитрофениларсоновой кислоты в пищевых продуктах. Кавет т** (Colorimetric method for the determination of 4-nitrophenylarsonic acid in feed. Cavett J. W.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1956, **39**, № 4, 967—969 (англ.)

Метод основан на восстановлении нитрогруппы 4-нитрофениларсоновой кислоты (I) и получении окрашенного соединения путем диазотирования и сочетания с дихлоргидратом N-нафтилэтилендиамина. Анализируемые пробы экстрагируют метиловым спиртом, экстракт выпаривают почти досуха. К остатку прибавляют 50 *мл* 1%-ного р-ра $Na_2S_2O_4$ в 4%-ном р-ре NaOH, выдерживают 30 мин. в водяной бане, прибавляют конц. HCl до неисчезающего помутнения, пропускают воздух или N_2, охлаждают, разбавляют до 100 *мл* и фильтруют. По 4 *мл* фильтрата вносят в 2 кюветы; в 1-ю кювету добавляют 1 *мл* 0,5%-ного р-ра $NaNO_2$, через 5 мин. добавляют 1 *мл* 2,5%-ного р-ра сульфамата аммония, через 2 мин. добавляют 2 *мл* 0,1%-ного р-ра дихлоргидрата N-нафтилэтилендиамина; во 2-ю кювету вместо указанного агента сочетания добавляют 2 *мл* воды. Через 10 мин. фотометрируют с фильтром № 54. При 0,0233—0,0276% I среднеквадратичная погрешность составляет 0,0012. Для отделения I от мешающих примесей рекомендуется применять хроматографирование на колонке с Al_2O_3. Т. Леви

7707. **Открытие флавонов и продуктов их расщепления по капельной реакции с устойчивыми солями диазония. Нёй** (Der Nachweis von Flavonen und ihrer Abbauprodukte mit stabilen Diazoniumsalzen durch Tüpfelreaktionen. Neu Richard), Mikrochim. acta, 1957, № 2, 196—224 (нем.; рез. англ., франц.)

С помощью 9 стабилизированных солей диазония (прочный черный К, прочный синий ВВ, прочный синий В, нитразол CF экстра, прочный черный ANS, прочный морской голубой RA, прочный красный AL, прочный коричневый V и прочный сине-зеленый В) методом капельных р-ций осуществлено открытие микрограммовых кол-в ди- и триоксибензолов и ароматич. оксикислот. Приведены окраски образующихся красителей. Выполнены также р-ции открытия оксибензолов и оксибензойных к-т в продуктах, образующихся при щел. плавлении производных оксифенилбензо-γ-пирона. Изучено поведение 28 флавонов по отношению к трем первым солям диазония (диазотированный 4-амино-3,6-диметокси-4′-нитроазобензол, диазотированный 1-амино-4-бензоиламино-2,5-диэтилоксибензол и тетразотированный ди-*о*-анизидин). С помощью диазотированного прочного черного К осуществлена идентификация гликозидов и агликонов флавонов; в зависимости от строения производных оксифенилбензо-γ-пирона образуются голубые или желтые красители. Т. Леви

7708. **Оксидиметрическое определение N-(2-диэтиламиноэтил)-фенотиазина. Душинский** (Oxydimetrické stanovenie N-(2-dietylaminoetyl)-fenotiazínu (Diparcol). Dušinský Gabriel), Českosl. farmac., 1957, **6**, № 6, 302—305 (словацк.; рез. русск., англ., нем.)

Количественное окисление N-(2-диэтиламиноэтил)-фенотиазина достигается с помощью следующих окислителей: бромат-бромидной смеси, $Ce(SO_4)_2$ в 1—2 н. H_2SO_4 и хлорамина Т в присутствии KBr. В последнем случае окисление проходит недостаточно быстро. В результате окисления образуется сначала промежуточный продукт красного цвета, который обесцвечивается после добавления 2 *экв* титрующего реактива. Точка эквивалентности может быть надежно определена методом титрования до остановки. На кривой зависимости силы тока от объема титрата появляется максимум и минимум после добавления соответственно 1 и 2 *экв* реактива. Титрования выполняют в 10%-ной H_2SO_4; точность ±0,5%. Эфедрин, амфетамин, кофеин, фенобарбитурат натрия, крахмал и молочный сахар не мешают. Н. Полянский

7709. **Количественное определение меламина осаждением циануровой кислотой. Неббия, Гуэррьери, Пагани** (Sulla determinazione quantitativa della melammina per precipitazione con acido cianurico. Nebbia Luisa, Guerrieri Franco, Pagani Basilio), Chemica e industria, 1957, **39**, № 2, 81—83 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

При взаимодействии меламина (I) с циануровой к-той (II) образуется цианурат, нерастворимый при 18—20° в воде. Определение может быть выполнено гравиметрич. или кондуктометрич. методами. 1. К 25—30 *мл* нейтр. р-ра I прибавляют 1,5—2 *г* CH_3COOK, при перемешивании вводят 60—80 *мл* р-ра II (~1 *г/л*), перемешивают, через 60—80 мин. фильтруют (фильтр G. 3-4), осадок промывают водой (16—18°) и сушат при 105—110°. Фактор пересчета на I равен 0,4941. $CO(NH_2)_2$ не мешает; погрешность ±0,1%. 2. Р-р, содержащий 5—50 *мг* I, разбавляют до 80—100 *мл* и титруют (pH 6,7—7,5) при перемешивании р-ром II (1 *г/л*, титр устанавливают потенциометрич. титрованием р-ром NaOH). Аммелин, аммелид и $CO(NH_2)_2$ практически не мешают. Продолжительность определения 15—20 мин.; погрешность ±0,3%. Т. Леви

7710. **Спектрофотометрическое определение смеси гипоксантина, ксантина, мочевой к-ты и 6-меркаптопурина. Браски, Черри** (Determinazione spettrofotometrica di una miscela di ipoxantina, xantina, acido urico e 6-mercaptopurina. Braschi A., Cerri O.), Boll. chim. farmac., 1957, **96**, № 4, 148—151 (итал.)

Для определения гипоксантина (I), ксантина (II), мочевой к-ты (III) и 6-меркаптопурина (IV) в их смесях определяют оптич. плотность (ОП) р-ра пробы при pH 1, используя максимумы поглощения (*A*, *B*, *C* и *D*) указанных в-в: I 248, II 265, III 284, IV 326 *мμ*. Концию IV вычисляют из измерений ОП при 326 *мμ*, так как при этой длине волны ОП для I, II, III равна практически нулю. Погрешность определения < ±2%. Н. Туркевич

7711. **Ароматические соединения бора. Сообщение IX. Внутрикомплексные соединения диарилборных кислот с алифатическими оксиалкиламинами как реактивы для обнаружения оксифенилбензо-γ-пиронов. Нёй** (Über aromatische Borverbindungen. IX. Chelate von Diarylborsäuren mit aliphatischen Oxyalkylaminen als Reagenzien für den Nachweis von Oxyphenyl-benzo-γ-pyronen. Neu Richard), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 6, 181—182 (нем.)

Эфиры, полученные из диарилборных к-т и алифатич. оксиалкиламинов, пригодны так же, как и тетраарилдиборокись, в качестве аналитич. реактивов на производные бензо-γ-пирона, в частности, на оксипроизводные. Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 4883. Т. Леви

7712. **Отделение α-глицерофосфорной кислоты от ее β-изомера методом хроматографии на бумаге. Уракам и, Какутани** (The separation of α-glycerophosphoric acid from its β-isomer by paper chromatography. Urakami Chieko, Kakutani Yoshiko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1957, **30**, № 1, 21—25 (англ.)

Изучено поведение α (I)- и β(II)-глицерофосфорных к-т и их солей с щел. металлами и NH_4^+. Установлено, что на бумаге, пропитанной Al_2O_3, можно разделить I и II в форме Na-солей при употреблении в качестве проявителя смеси CH_3OH-NH_4OH (60 : 5). Гидролиза

или миграции фосфорильной группы в процессе хроматографирования не происходит. Пропитанную Al_2O_3 бумагу готовили ранее описанным методом (Bush I. E., Nature, 1950, 166, 445); выдержка в парах NH_3 продолжалась 48 час., промывание 24 часа. Пробы р-ра наносили на расстоянии 3 *мм* от края бумаги и подсушивали при 25—30°; нанесение р-ра повторяли до получения пятен диам. 06—0,8 *мм*. Бумагу выдерживали 4 часа в камере со смесью CH_3OH-NH_4OH (60 : 5) и проявляли в нисходящем потоке 2,5 часа при 11—14°. Высушенную на воздухе хроматограмму опрыскивали р-ром бромтимолового синего; к-ты обнаруживались в виде желтых пятен, а катионы — в виде синих пятен на зеленом фоне. Изучено влияние различных неорганич. ионов; PO_4^{3-} и SO_4^{2-} остаются на линии старта, Cl^- дает яркое желтое пятно на линии старта и слабое желтое пятно с R_f, соответствующим I. Т. Леви

7713. Применение полярографического метода для количественного определения изомеров и производных O,O-диэтил-O-*п*-нитрофенилтиофосфата (паратиона) после их хроматографического разделения на бумаге. Ковач (Použitie polarografickej metódy pri kvantitatívnom vyhodnotení izomérov a derivatov O,O-dietyl-O-*p*-nitrofenyltiofosfátu (parationu) po ich rozdelení chromatografiou na papieri. Kováč Jozef), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 3, 162—167 (словацк.; рез. русск., нем.)

Для определения изомеров и производных O,O-диэтил-O-*п*-нитрофенилтиофосфата (I), напр., в технич. паратионе (II), разделяют эти в-ва хроматографически и затем полярографируют. На бумагу наносят 3—5 *μл* ацетонового р-ра пробы (50 γ в-ва) и хроматографируют. Из хроматограммы вырезают под наблюдением в УФ-свете отвечающие I пятна, из которых извлекают I с помощью 1,5 *мл* смеси, состоящей из 90 ч. 96%-ного спирта и 10 ч. ацетатного буферного р-ра (0,1 н. уксусной к-ты (III) и 0,1 н. CH_3COONa, 1 : 1). После 20 мин. полярографируют при напряжении 3 *в* и чувствительности 1/10. На пятна, отвечающие другим в-вам, находящимся в технич. II, наносят 1,5 н. спирт. р-р NaOH. Затем бумагу нагревают 30 мин. в сушильном шкафу при 100°, причем происходит гидролиз исследуемых в-в с образованием *п*-нитрофенола (IV). Отдельные пятна экстрагируют с помощью 1 *мл* 0,1 н. NaOH. Полярографируют на следующий день, причем перед определением прибавляют микропипеткой по 0,05 *мл* лед. III. Кривые, отвечающие IV, регистрируют при чувствительности 1/5. В продажном продукте Байер *E* 605 найдено указанным методом 48,0% I, 0,2% O-этил-O,O-*бис*-*п*-нитрофенилтиофосфата, 0,3% O,S-диэтил-O-*п*-нитрофенилтиофосфата, следы IV и O,O-диэтил-O-*п*-нитрофенолфосфата, остальное (до 100%) — эмульгатор. Н. Туркевич

7714. К открытию эфиров фосфорной кислоты на хроматограммах на бумаге. Махо (Príspevok k detekcii fosforečných esterov na papierových chromatogramoch. Macho Ladislav), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 3, 175—177 (словацк.: рез. русск., нем.)

Для открытия эфиров фосфорной к-ты на хроматограммах на бумаге применяют $SnCl_2$. М. Иванютин

7715. Об открытии метиларбутина в присутствии арбутина с помощью хроматографии на бумаге. Вагнер, Бём (Über den papierchromatographischen Nachweis von Methylarbutin neben Arbutin. Wagner G., Böhm M.), Pharmazie, 1957, **12**, № 6, 363—366 (нем.)

Разработано микроопределение метиларбутина (I) в препаратах арбутина (II) и в растительных экстрактах, содержащих II, с помощью хроматографии на бумаге. ~5 *мг* препарата смешивают с ~1 *мг* $CaCO_3$, прибавляют 5 *мл* горячей воды и кипятят в течение 30 мин, фильтруют и остаток на фильтре промывают 2 раза горячей водой по 5 *мл*. К фильтрату прибавляют 0,5 *мл* 4%-ного р-ра $Pb(CH_3COO)_2$ и спустя 1 час фильтруют. К фильтрату прибавляют 0,1 *мл* 10%-ного р-ра Na_2HPO_4 (для удаления избытка ионов Pb^{2+}) и снова фильтруют. Фильтрат упаривают под вакуумом до ~0,5 *мл*, 0,004—0,008 *мл* этого р-ра наносят на полоску хроматографич. бумаги и элюируют смесью ксилола, *н*-бутанола, уксусной к-ты и воды (2 : 3 : 1 : 4). Хроматограмму опрыскивают р-ром реактива Меллона. В случае присутствия I и II на хроматограмме образуется 2 окрашенных в желтый до желто-коричневого цвета пятна. А. Немодрук

7716. Применение реакции с антроном для определения производных целлюлозы в неводных средах. Самсел, Олдрич (Application of anthrone test to determination of cellulose derivatives in nonaqueous media. Samsel E. P., Aldrich J. C.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 4, Part 1, 574—576 (англ.)

Для определения этилцеллюлозы (I) в вытяжках, полученных при обработке пленок на основе I минер. маслами, разработан метод, основанный на экстракции I из вытяжек смесью CH_3OH с водой (5 *мл* воды прибавляют к 95 *мл* абс. CH_3OH) и колич. определении I в полученном р-ре антроновым методом. Описанный метод применен для определения I в ацетобутирате целлюлозы, вытяжках, полученных при обработке ацетобутирата целлюлозы минер. маслом, и вытяжках, полученных при изучении пригодности пленок I для упаковки пищевых продуктов. Т. Леви

7717. Открытие эвгенола, изоэвгенола и ванилина. Мейер, Мейер (Nachweis von Eugenol, Isoeugenol und Vanillin. Meyer F., Meyer E.), Arch. Pharmazie, 1957, **290/62**, № 3, 109—117 (нем.)

Для открытия небольших кол-в эвгенола (I), изоэвгенола (II) и ванилина (III) предложены 3 метода: адсорбционный анализ, хроматография на бумаге и спектрофотометрия в УФ-области. 1. При использовании солянокислых анализируемых р-ров поверхность колонки франконита KL окрашивается в присутствии I в сине-зеленый, в присутствии II — в карминокрасный цвет. Возможно открытие 0,5 *мг* I и 0,1 *мг* II при их совместном присутствии. III указанной р-ции не дает. 2. При хроматографии на бумаге с применением смесей *н*-C_3H_7OH или *н*-C_4H_9OH с 10% воды в качестве проявителя и р-ра 3-нафтиламинацетата в качестве реактива для опрыскивания I дает оранжевое, II и III — желтые пятна. Возможно открытие ⩾0,05 *мг* I, ⩾0,01 *мг* II и ⩾0,005 *мг* III. 3. I в эфирном и спирт. р-рах имеет характерные максимумы светопоглощения при 2810, 2300 и 2060 А. Возможно колич. определение 0,0005—0,01 *мг/мл* I при 2060 А. II в спирт. и эфирном р-рах имеет максимум светопоглощения при 2610 и 2110 А; возможно колич. определение 0,0005—0,01 *мг/мл* II при 2110 А. III в эфирном р-ре имеет максимум светопоглощения при 2060, 2280, 2730 и 3010 А, в спирт. р-ре — при 2080, 2320, 2790 и 3090 А; в 0,1 н. HCl 1-й максимум расположен при длине волны, соответствующей максимуму эфирного р-ра (2060 А). При употреблении соответствующих р-рителей возможно определение ⩾0,0005 *мг/мл* III при 2280, 2060, 2730, 3010 А. Т. Леви

7718. Высокочастотное титрование. XVI. Высокочастотное титрование алкалоидов в неводной среде. Масуи, Саё, Вада (アルカロイドの高周波非水滴定. 高周波容量分析. 第 16 報. 桝井雅一郎, 佐用博照, 和田泰周), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 9, 1011—1013 (японск.; рез. англ.)

Выполнено Br-титрование алкалоидов в среде лед. CH_3COOH с помощью простого прибора для титрования (приведена электрич. схема). Установлено, что описан-

ным методом можно титровать основания, константа диссоциации которых в водн. р-ре составляет $\sim 10^{-10}$. Результаты, полученные методом Br-титрования, совпадают с данными потенциометрич. и визуального индикаторного методов. Сообщение XV см. РЖХим, 1958, 7288. Т. Леви

7719. **О реакции бруцина с бромом и аммиаком на фильтровальной бумаге. Вукчевич-Ковачевич, Матасович** (O reakciji brucina s bromom i amonijakom na papiru za filtriranje. Vukčević-Kovačević Vera, Matasović Branka), Acta pharmac. jugosl., 1957, **7**, № 1, 33—38 (сербо-хорв.; рез. англ.)

~0,01 *мл* пробы (1%-ный р-р нитрата бруцина (I)) наносят на бумагу. Бумагу высушивают, помещают на 0,25 мин. в пары брома и нагревают 5 мин. в парах воды; появляется красное пятно. Затем бумагу помещают на 0,5 мин. в пары аммиака и снова нагревают 5 мин. в парах воды; образуется фиолетовое пятно. Чувствительность р-ции зависит от применяемого р-рителя. Открываемый минимум для р-ров в воде 0,19 γ, в 95%-ном спирте 1,58 γ, в 10%-ной HCl 0,78 γ I. Соотношение между конц-ией (x, %) I и диаметром цветного пятна (y, *см*) выражается ур-нием $y = 5 \lg x + 15$. Н. Туркевич

7720. **Фармацевтический анализ с применением полярографии. XVI. Определение морфина с применением ионообменного метода. Мацумото** (ポーラログラフイーによる薬品分析の研究. 第16報. イオン交換樹脂法を前處理に用いたモルヒネの定量法. 松本和夫), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 4, 367—370 (японск.; рез. англ.)

Отделение морфина с целью его полярографич. определения в препаратах опия осуществляют с применением сильноосновного анионита амберлит IRA-411 в качестве сорбента и 1н. HCl в качестве элюирующего р-рителя. Сообщение XV, РЖХим, 1957, 12203. Н. Полянский

7721. **Реакции с ксантгидролом. I. Фотометрическое определение резерпина. Юнг** (Reakce s xanthydrolem. I. Fotometrické stanovení reserpinu. Jung Z.), Českosl. farmac., 1957, **6**, № 6, 299—302 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

50—250 γ резерпина (I) растворяют в 5 *мл* свежеприготовленного реактива. Последний готовят растворением 40 *мг* ксантгидрола в смеси 100 *мл* лед. CH_3COOH + 1 *мл* конц. HCl. Пробирку со смесью реактива с анализируемым в-вом закрывают ватным тампоном и погружают на 15 мин. в кипящую водяную баню. Затем окрашенную смесь охлаждают на льду и фотометрируют при 515 *мμ*. Окраска устойчива ⩾5 час. Протовератрин, метиловый эфир фенил-α-пиперидилуксусной к-ты, гексаметоний и 1,4-дигидразинофталазин не мешают определению I. Из окрашенных таблеток I сначала экстрагируют хлороформом из р-ра в насыщ. $NaHCO_3$. Из таблеток с адсорбирующими добавками и малым содержанием I алкалоид экстрагируют хлороформом из 2%-ной винной к-ты, в которую вводят измельченную в порошок пробу. Если в таблетках содержались и красители, то хлороформный экстракт предварительно промывают р-ром $NaHCO_3$. Во избежание образования фосгена перед выпариванием $CHCl_3$ к экстракту добавляют спирт. Н. Полянский

7722. **Теобромин. Сравнительное изучение некоторых методов, предложенных для его определения. Суарес** (Teobromina. Estudio comparativo de algunos metodos propuestos para su determinacion. Suarez Maria Luisa de), Rev. sanidad y asist. social, 1956, **21**, 3-4, 261—271 (исп.)

Изучены различные методы определения теобромина (I) в форме свободного основания и показано, что наиболее точные и воспроизводимые результаты дает алкалиметрич. метод Буа, основанный на образовании при р-ции I с $AgNO_3$ теобромината Ag и выделении HNO_3, оттитровываемой щелочью по феноловому красному. Возможно также использование метода Кьельдаля (модификация Гуннинга — Арнольда — Белла), также дающего достаточно точные результаты, но требующего больше времени. Применение гравиметрич. (определение I в форме фосфовольфрамата) и аргентометрич. методов не рекомендуется. Т. Леви

7723. **Разделение резерпина, резерпиновой кислоты и иохимбина методом хроматографии на бумаге. Маховичова** (Chromatografické rozlišenie rezerpínu, kyseliny rezerpovej a yohimbínu na papieri. Machovičová F.), Českosl. farmac., 1957, **6**, № 6, 310—311 (словацк.; рез. русск., англ., нем.)

Для отделения резерпина (I) от резерпиновой к-ты (II) и иохимбина (III) пригодны системы р-рителей типа Заффарони (Zaffaroni A., J. Biol. Chem., 1951, **188**, 763). II и III остаются на месте нанесения капли, а I имеет достаточно большие значения R_f. Метод пригоден для идентификации I в таблетках. Для отделения II от III пригодны основные и *н*-бутанолсодержащие системы. В этом случае I перемещается вместе с фронтом р-рителя. Комбинируя оба метода хроматографирования, отделяют один от другого I, II и III. Пятна алкалоидов рассматривают при освещении УФ-светом. Н. Полянский

7724. **К фотометрическому определению нативных алкалоидов спорыньи в ультрафиолетовом свете. Байер** (Adatok natív anyarozsalkaloidok ultraibolya spektrofotometriás meghatározásához. Bayer Jenő), Magyar kém. folyóirat, 1957, **63**, № 6-7, 197—200 (венг.; рез. нем.)

Содержание алкалоидов в кристаллич. соединениях и солях нативных алкалоидов спорыньи определялось в 1%-ном водн. р-ре при помощи УФ-абсорбциометра. Уд. экстинкция лизергиновой к-ты найдена равной 237,5. Воспроизводимость метода в пределах 1—4%. Д. Васкевич

7725. **Разделение метадона, эфедрина и скополамина хроматографией на бумаге. Абаффи, Кведер** (Razdvajanje metadona, efedrina i skopolamina papirnom kromatografijom. Abaffy Fedor, Kveder Sergije), Acta pharmac. jugosl., 1956, **6**, № 3-4, 207—209 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Для хроматографич. разделения хлоргидрата метадона (I), хлоргидрата эфедрина (II) и бромгидрата скополамина (III) применяли в качестве проявителя смесь *н*-C_4H_9OH-CH_3COOH-H_2O (100 : 10 : 40) или *н*-C_4H_9OH-$HCOOH$-H_2O. Для обнаружения II применяли р-р нингидрина I и III (модифицированный реактив Драгендорффа). Т. Леви

7726. **Анализ смесей адреналина или хлоргидрата адреналина и хлоргидрата прокаина методом фильтрационной хроматографии. Вукчевич-Ковачевич, Живкович** (Kvalitativna analiza smjesa adrenalina ili adrenalinova hidroklorida i prokainova hidroklorida metodom filtracijske kromatografije. Vukčević-Kovačević Vera, Živković Hela), Acta pharmac. jugosl., 1956, **6**, № 3—4, 237—241 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Разделение адреналина (I) или хлоргидрата адреналина (II) и хлоргидрата прокаина (III) выполнено методом фильтрационной хроматографии; соотношение компонентов может составлять 1 : 1000, конц-ия I ⩾1 : 50 000. 1 *мл* водн. р-ра, содержащего ⩾1—2 γ I или II в 0,005 *мл*, смешивают с 0,05—0,1 *мл* 15%-ного р-ра NaOH и пропускают через небольшой фильтр, прикасаясь его кончиком к линии старта на полоске фильтровальной бумаги, пока диаметр пятна не достигнет ~1 *см*. После высушивания хроматографируют

в восходящем потоке (20—30 мин.) 95%-ным C_2H_5OH. I (или II) остается на линии старта, III перемещается вместе с фронтом р-рителя. Высушенную хроматограмму опрыскивают 1%-ным р-ром J_2 в 95%-ном C_2H_5OH и выдерживают в парах воды. I (или II) обнаруживается в виде розового пятна, III—коричневато-оранжевого.
Т. Леви

7727. **Выделение и определение эрготионеина в алкалоидах спорыньи.** Корнхаузер, Перпар (Izolacija in določanje ergotioneina v drogi Secale cornutum. Kornhauser Aleksandra, Perpar Marija), Acta pharmac. jugosl., 1956, 6, № 3-4, 219—222 (словенск.; рез. англ.)

Описанный ранее метод выделения арготионеина (I) из алкалоидов спорыньи (Hunter G. и др.) Can. J. Research, 1949, E 27, 226) модифицирован путем замены ацетата уранила, применяемого для осаждения родственных в-в, на ацетат Pb. Для фотометрич. определения I к 2 *мл* диазореактива (к 1,5 *мл* р-ра, полученного растворением 9 *г* сульфаниловой к-ты в 90 *мл* 37,4%-ной HCl и разбавлением до 1 *л*, добавляют 1,5 *мл* 5%-ного р-ра $NaNO_2$ и через 5 мин. еще 6 *мл* р-ра $NaNO_2$) добавляют 1 *мл* р-ра CH_3COONa-Na_2CO_3 (1 *г* Na_2CO_3 растворяют в р-ре 10 *г* CH_3COONa и разбавляют до 100 *мл*), через 15 сек. вводят 15 *мл* р-ра I, через 1 мин. добавляют 4 *мл* 10 н. NaOH и через 20 мин. окраску фотометрируют. При анализе р-ров I после продолжительной выдержки получают завышенные результаты.
Т. Леви

7728. **Хроматографически-полярографическое изучение тиамина. II. К вопросу о специфичности метода Янсена для определения тиамина в лекарственных веществах.** Плетиха (Chromatographisch-polarographische Studie des Thiamins II. Zur Frage der Spezifität der Jansenschen Thiaminbestimmung in Arzneimitteln. Pleticha R.), Pharmazie, 1957, 12, № 4, 219—223 (нем.)

Показано, что классич. метод определения тиамина (I) не может дать точных результатов при определении I в р-рах, содержащих примеси родственных соединений; для определения I предложен полярографич. метод, включающий предварительное выделение I хроматографией на бумаге. В качестве р-рителя рекомендуется смесь *н*-C_4H_9OH-CH_3COOH-H_2O (4 : 1 : 5); пятно I обнаруживают на контрольной половине хроматограммы опрыскиванием щел. р-ром $K_3Fe(CN)_6$ и наблюдением в УФ-свете; соответствующий участок (на 2-й половине хроматограммы) вырезают, погружают в полярографич. ячейку с 0,5%-ным р-ром KOH (в атмосфере N_2) и определяют содержание I (после извлечения бумаги) измерением высоты полярографич. волны анодного восстановления I, при +0,378 *в*. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 19090.
Т. Леви

7729. **Определение аскорбиновой кислоты в биологическом материале с помощью натрийбензолсульфохлорамина.** Паедь (Stanovenie kyseliny askorbovej v biologickom materiáli nátrium benzénsulfochlóramínom. Pajed' Ivan), Českosl. hyg., 1957, 2, № 4, 239—243 (словацк.; рез. русск., англ.)

Пробу биологич. материала (5—50 *г*) экстрагируют в течение 10 мин. кипячением с 2%-ной CH_3COOH (I). Экстракт охлаждают, фильтруют и доводят до 250 *мл*. К 10—20 *мл* р-ра прибавляют 10 *мл* 1 н. HCl, 2 *мл* 15%-ного р-ра KJ и 1 *мл* 2%-ного р-ра крахмала. Титруют р-ром Na-бензолсульфохлорамина (II) (0,8 *г*/ /1000*мл*) до стойкого синего окрашивания. На титрование 1 моля аскорбиновой к-ты (III) расходуется 2 моля II. Для контроля рекомендуется к 100 *г* пробы прибавлять 10 *мг* чистой III. При анализе жидкостей не производят экстракции, но сразу разбавляют пробу I.
Н. Туркевич

7730. **Титриметрические определения антибиотика хлорамфеникола. Бромато- и титанометрическое определения.** Аве, Штольман (Maßanalytische Bestimmungen des Antibioticums Chloramphenicol. Bromatometrische und titanometrische Bestimmung. Awe W., Stohlmann H.), Arzneimittel-Forsch., 1957, 7, № 8, 495—497 (нем.; рез. англ.)

Исследованы условия восстановления нитрогруппы до аминогруппы для бромато- и титанометрич. определения хлорамфеникола (I). Оба метода дали такие же результаты, как и при определении содержания хлора в дихлорацетильной составной части I аргентометрич. способом. Бромирование в кислом р-ре в условиях нагревания (45 мин., кипящая водяная баня) при восстановлении нитрогруппы до аминогруппы протекает количественно и легко. Содержание нитрогрупп в I можно определять при их восстановлении с помощью $TiCl_3$.
Б. Шемякин

7731. **Полярография пектинов.** Маркман А. Л., Гороховская А. С., Завод лаборатория, 1957, 23, № 3, 289—295

Описан полярографич. метод определения пектинов, основанный на их способности подавлять полярографич. максимумы. Зависимость между величиной гашения максимума δ и конц-ией пектинов C ($\leqslant 1\%$) выражается кривой $C = 5 \cdot 10^{-8} \sqrt{\delta^3}$, которая может быть использована в качестве калибровочной. При определении пектинов в сложных смесях, в частности в присутствии белков, сапонинов и красящих в-в, применяют последовательную экстракцию рядом р-рителей: этиловым спиртом (96°), эфиром, вновь этиловым спиртом, бидистиллятом при т-ре 18—20° и кипящим бидистиллятом. Полученный горячеводный экстракт охлаждают, добавляют 1 *мл* 0,1 н. KCl, разбавляют и полярографируют; предварительно снимают кислородный максимум в чистом фоне. Метод применим для исследования диффузионного и клеточного сока, экстракта из мякоти свеклы и очищ. сока.
Т. Леви

7732. **Разделение летучих органических соединений методом хроматографии в паровой фазе.** Мартинес-Кордон, Сасурка-Лопес (La separación de compuestos orgánicos volátiles por cromatografía en fase vapor. Martinez Cordon J. L., Zazurca Lopez G.), Combustibles, 1956, 16, № 84, 65—75 (исп.)

Методом хроматографии в паровой фазе осуществлено разделение *цис*- и *транс*-изомеров дихлорэтилена (при 80°) и смеси эфир-ацетон-дихлорэтан-хлорбензол-ксилол (при 80° с повышением т-ры до 140°) на колонке из кизельгура, смесей CH_3OH-C_2H_5OH-эфир-$CHCl_3$-C_2H_6 (при 140°), алифатич. спиртов (при 140°), ароматич. углеводородов (при 112°), алифатич. эфиров и галоидосодержащих производных на колонке из активированного угля. Неподвижной фазой при употреблении колонок из кизельгура служил диоктилфталат. Применяли описанную ранее аппаратуру (РЖХим, 1955, 5770, 16522).
Т. Леви

7733. **Об идентификации веществ с местным анестезирующим действием.** Брандштеттер-Кунерт, Гримм (Zur Identifizierung der Lokalanästhetica. Brandstätter-Kuhnert M., Grimm H.), Mikrochim. acta. 1957, № 3—4, 427—447 (нем.; рез.англ.,франц.)

Разработана схема анализа для 28 препаратов с местным анестезирующим действием, основанная на идентификации производных путем микроопределения точки плавления; исходными в-вами служили антрахинон-β-сульфонаты, а также дилитураты, флавианаты (динитро-2,4-нафтол-1-сульфонат), пикраты и стифнаты. Для идентификации чистых в-в по Кофлеру в таблице приведены необходимые данные для 49 чистых оснований и солей.
Б. Шемякин

7734. **Титриметрический метод количественного определения красителей.** **Бене, Гецн** (Titriermethode zur quantitativen Bestimmung der Farbstoffe. Bene E., Geczy K.), Acta chim. Acad. sci. hung., 1957, 11, № 1-2, 49—56 (нем.; рез. русск., англ.)

Метод основан на взаимодействии некоторых прямых и кислотных красителей, содержащих органич. анионы, с отдельными органич. катионами (I). При этом образуются соединения, нерастворимые в воде, но растворимые в некоторых органич. р-рителях (II). В качестве I применяли бромид цетилпиридиния, в качестве II — $CHCl_3$. Водн. р-р красителя, находящийся над слоем II в делительном цилиндре, титруют р-ром I; после каждого добавления последнего пробу непродолжительное время встряхивают. Возникающее водонерастворимое соединение количественно переходит из водн. слоя в II. Конечная точка титрования определяется по полному обесцвечиванию водн. слоя. При применении других I и II круг определяемых красителей может быть расширен; отдельные красители можно, напр., титровать с помощью трихлорэтилена. Приведен практич. пример определения р-ров хризофенина с различных конц-ий и сравнение двух производственных партий метанилового желтого. Б. Шемякин

7735. **Анализы органических соединений в судебной химии. 1. Обнаружение ацетона и эфиров *п*-оксибензойной кислоты.** **Сато, Окума, Мацуока, Танака.** **2. Цветная реакция некоторых органических соединений с роданидом кобальта (2+) и сульфатом меди (2+) и обнаружение пиримидиновых оснований.** **Сато, Окума, Сато, Кикути.** **3. Специфичность реактивов Фреда и Манделина и реакция азосочетания.** **Сато, Окума, Окуно, Икэда, Хирадзава** (有機化合物の裁判化學的分析法. 第1報. アセトン及びパラオキシ安息香酸エステルの檢出法. 佐藤文一, 大熊誠一, 松岡正樹, 田中幹男. 第2報. コバルトロダニド及び硫酸銅による若干の有機化合物の呈色反應並びにピリミジン鹽基の檢出法. 佐藤文一, 大熊誠一, 佐藤宏, 菊地雷三. 第3報 Fröhde 試藥, Mandelin 試藥並びにジアゾカツプリング反應の特異性について. 佐藤文一, 大熊誠一, 奥野恒隆, 池田正樹, 平澤順平), 東京醫科大學雜誌, Токё ика дайгаку дзасси, J. Tokyo Med. Coll, 1957; 15, № 1, 229—232, 233—235, 237—242 (японск.; рез. англ.)

1. Для обнаружения ацетона использовано образование фиолетовой до красной окраски при р-ции его с нитропруссидом Na и затем с гликоколем. Пропиловый и бутиловый эфиры *п*-оксибензойной к-ты образуют красную до фиолетовой окраску при р-ции с оксибензальдегидами, напр. салициловым *п*-оксибензойным и др., и затем с лед. CH_3COOH.

2. Некоторые азот- и кислородсодержащие в-ва реагируют в щел. среде с роданидом кобальта (2+) и сульфатом меди (2+) с образованием р-ров, в которых развивается фиолетовая, красно-фиолетовая, голубая и зеленая окраска. Эта цветная р-ция была использована для обнаружения 2-аминопиримидина, 2-оксипиримидина, 2-метилпиримидина и еще 26 замещ. аминометилпиримидинов и более сложных пиримидиновых оснований.

3. Реактив Фреда реагирует с большинством 1- и 2-основных фенолов, исключая мета-изомеры, с образованием зеленой, голубой, красной, красно-фиолетовой и фиолетовой окрасок; некоторые азот- и кислородсодержащие в-ва также дают эту р-цию. Реактив Манделина реагирует с большим числом азот- и кислородсодержащих органич. соединений с образованием зеленой, красной или голубой окрасок. Исследована цветная р-ция органич. соединений с солями фенилдиазония и высказаны соображения о механизме р-ции: соли *п*-нитрофенилдиазония придают батохромный эффект окраске, развивающейся при р-ции сочетания, соли *п*-нитрофенилдиазония в щел. среде (NaOH) реагируют с фенилсемикарбазидом, гидразидами карбоновых к-т, оксимами альдегидов и кетонов, *п*-нитрофенилгидразином и мочевиной с образованием красной или фиолетовой окраски. Р-ция может быть использована для микроопределения перечисленных соединений, открываемый минимум 3—50 γ в 0,3 *мл*. Д. Васкевич

См. также: Растворы 7274, 7278, 7281, 7283, 7288. Индикаторы 8207. Комплексные соед. 7286, 7374, 7375, 7377, 7378, 7380, 7383, 7384, 7387, 7392, 7393, 7401. Экстракция 7352. Хроматографич. методы анализа 7340, 7341, 7344. Электрохимич. методы анализа 7296, 7303, 7316, 7318, 7321—7323. Спектральные методы анализа 6916, 6918, 6922, 6924, 6937, 6938, 7394. Радиохимич. методы анализа 7104, 7103. Разделение 7096. Приборы 7780—7783, 7788—7790. Галлий 7357. Определение содержания органических соединений в броме 7367. Анализ минералов 7435, 7440, 7441, 7445—7447, 7449, 7457, 7467. Анализ руд 7456. Анализ глин 7474, 7481—7485. Анализ вод 7488, 7489, 7491, 7494, 7495, 7498, 7500. Определение функциональных групп 6943; 2757Бх. Анализ углеводов 2789Бх. Полярография ароматических гетероциклич. соед. 7324, 7326, 7327. Анализ биологических продуктов и лекарственных препаратов 2730Бх, 2732Бх, 2733Бх, 2736Бх, 2740Бх, 2744Бх, 2746Бх, 2748Бх, 2750—2755Бх, 2759—2761Бх, 2791Бх

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

7736. **Многостороннее применение торзионных весов в химической лаборатории.** **Сабо, Киран** (Sokoldalúan használható torziós mérleg a kémiai laboratórium számára. Szabó Zoltan, Király Dezső), Magyar kém. folyóirat, 1957, 63, № 6—7, 158—165 (венг.; рез. нем.)

Кратко описано устройство торзионных вакуумных весов и рассмотрено их использование для определения мол. веса и плотности газов. При помощи таких весов с электрич. компенсацией измерена скорость и изотерма адсорбции NH_3 на угле. Указана возможность измерения магнитной восприимчивости с помощью таких весов. А. Лошманов

7737. **Чувствительные кварцевые коромысловые микровесы.** **Цандерна, Хониг** (Sensitive quartz beam microbalance. Czanderna A. W., Honig J. M.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 8, 1206—1210 (англ.)

Описаны коромысловые вакуумные микровесы с магнитным управлением. Коромысло кварцевое длиной 160 *мм*. Опорами коромысла служат две W-иглы. Метод взвешивания нулевой. Определение равновесного положения коромысла производится с помощью микроскопа. Компенсация изменения веса исследуемого образца производится изменением взаимодействия между постоянным магнитом, подвешенным к коромыслу,

и соленоидом. Ток через соленоид измеряют с помощью потенциометра. Весы помещены в стеклянную вакуумную оболочку. Чувствительность весов $5 \cdot 10^{-8}$ *г*, воспроизводимость результатов $\pm 10^{-1}$ *г*. Допустимое изменение веса образца во время опыта 10 *мг*. Описан метод калибровки весов аэростатич. методом.

А. Сарахов

7738. Упрощенная техника изготовления дистилляционной колонны из сетчатых элементов по Стедмону. Зелинский (Uproszczona technika budowy kolumny destylacyjnej z wypełnieniem z soczewek siatkowych według Stedmana. Zieliński A. Z b.), Przem. chem., 1957, **13**, № 2, 108—110 (польск.; рез. русск., англ.)

Описан новый вид элементов из металлич. сетки для заполнения лабор. дистилляционных колонн. Изложен простой способ приготовления и укладки этих элементов в дистилляционных колоннах. Резюме автора

7739. Высокочувствительный метод измерения магнитной вращательной способности с помощью очень слабых переменных полей. Бретон (Méthode de grande sensibilité pour la mesure des pouvoires rotatoires magnétiques avec des champs alternatifs très faibles. Breton Jacques), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 3, 254—256 (франц.)

Предложен метод измерения константы магнитной вращательной способности жидкостей (константа Верде). Поляризованный световой поток пропускают вначале через кювету с исследуемым в-вом; на кювету намотана катушка, через которую пропускают переменный ток $I + I_0$; затем поток проходит через вторую кювету, наполненную дистил. водой, с такой же катушкой, но намотанной в другую сторону; ток через вторую катушку равен I_0. Подбором токов I и I_0 добиваются отсутствия вращения плоскости поляризации света и по ф-ле $\lambda = \lambda_0 (1 + I/I_0)$ определяют константу Верде (λ_0— константа Верде для воды). Точность метода определяется точностью измерения токов в катушках и составляет 0,5%. К. Валиев

7740. Интерферометрический спектрометр для инфракрасной области спектра. Гринлер (Interferometric spectrometer for the infrared. Greenler Robert G.), J. Opt. Soc. America, 1957, **47**, № 7, 642—646 (англ.)

Спектрометр построен по типу эталона Фабри — Перо с двумя парами пластин из каменной соли (диам. 80 *мм*) с многослойным покрытием из Te-NaCl. Первая пара пластин разделена тонкой прокладкой и предназначена для предварительной монохроматизации излучения. Соседние порядки интерференции убираются интерференционным фильтром. Развертка спектра по длинам волн осуществляется синхронным механич. перемещением обоих пар пластин. Источником излучения служит глобар, а приемником болометр. Фокусировка излучения осуществляется системой параболич. зеркал. Ширина полосы пропускания прибора, определенная по полосе поглощения NH_3 10,85 μ, составляет 1,3 $см^{-1}$. Предельное разрешение прибора 0,12 $см^{-1}$. В. Лыгин

7741. Скоростной инфракрасный спектрометр для области 0,8—3,0μ. Дмитриевский О. Д., Непорент Б. С., Никитин Б. А. Оптика и спектроскопия, 1957, **3**, № 2, 180—181

Приемником радиации служит PbS. Диспергирующими элементами являются призма из LiF и отражательная дифракционная решетка — эшелетт. Сканирование спектра осуществляется качанием плоского зеркала. Сигналы после усиления широкополосым усилителем регистрируются шлейфовым и электронным осциллографами. Масштабом времени служит синусоидальный сигнал 2000 *гц*. Разрешающая способность спектрометра при регистрации спектральных интервалов $\Delta\lambda \approx 0,1$ μ за время $\Delta t \approx 0,001$ сек. в области 2,0—2,5 μ составляет $\sim$250. В. Лыгин

7742. Спектрографическая щель с направляющими в виде стального кольца. Иванцов Л. М., Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 3, 109—110

Описана конструкция щели стилометра СТ-7. Щечки щели связаны с упругим стальным кольцом. Раскрытие щели происходит при сжатии кольца вдоль вертикального диаметра. Отсчет, соответствующий закрытию щели, постоянен с точностью до 0,1 деления шкалы барабана. Раскрытие щели строго линейно, и щечки остаются параллельными друг другу в пределах ширин 0—500 μ. В. Лыгин

7743. Улучшенный метод интегрирования кривых, получаемых на регистрирующем спектрофотометре типа General Electric. Аллен (Improved method of integrating curves obtained on a General Electric type recording spectrophotometer. Allen Eugene), J. Opt. Soc. America, 1956, **46**, № 6, 430—433 (англ.)

Улучшение обычного метода интегрирования кривых связано с использованием нового способа калибровки шкалы длин волн. Калибровочная шкала для видимой области спектра, состоящая из 55 полос, получается при помещении двоякопреломляющей пластинки между призмой Воластона и поляризатором спектрофотометра. Обработку кривой производят при наложении ее на шкалу длин волн отсчета и суммирования величин интегрального поглощения на длине волны каждого репера. Приведены примеры обработки описанным способом кривых пропускания пяти стандартных фильтров. В. Лыгин

7744. Аппаратура для получения спектров комбинационного рассеяния газообразных веществ. Тюлин В. И., Татевский В. М., Оптика и спектроскопия, 1957, **2**, № 6, 820—821

Спектр газов возбуждается двумя Hg-лампами низкого давления типа «Торонто» с длиной Hg-дуги 850 *мм*, работающими при напряжении 70 *в* и силе тока 20 *а*. Газ возбуждается в кювете многоходового типа с зеркальной системой внутри кюветы. Кювета позволяет работать с давлением до 10 *атм*. Описанная аппаратура позволяет получать на спектрографе ИСП-51 спектр комб. расс. CO_2 при давл. 3 *атм* за 20 мин. В. Лыгин

7745. Дифференциальный рефрактометр для прецизионных измерений. Бодман (Ein Differentialrefraktometer für Präzisionsmessungen. Bodmann O.), Chem.-Ing.-Techn , 1957, **29**, № 7, 468—473 (нем.; рез. англ., франц.)

Описана конструкция и градуировка рефрактометра (Р) для измерения показателей преломления n и разности показателей преломления Δn жидкостей. Принцип Р и методика измерений описаны ранее (Schulz G. V. и др., Z. Naturforsch., 1952, 7a, 760). В Р использована термостатированная ($\pm 0,001°$) кювета типа цангеровской призмы. Преломленный луч регистрируется фотоэлементом с микрометрич. винтом. Точность измерений $0 < \Delta n < 4$ составляет $\pm 2 \cdot 10^{-7}$ и $1 < n < 1,55$ составляет $\pm 3 \cdot 10^{-5}$. Рассмотрены источники ошибок и обсуждено влияние на результаты измерений «клиновой» ошибки от кюветы. А. Лошманов

7746. Изготовление и измерение оптической длины прямоугольных колориметрических сосудов. Крашевский, Сенковский (Produkcja i pomiar długości czynnej prostopadłościennych naczyń kolorymetrycznych. Kraszewski Stanisław, Sękowski Stefan), Pomiary, automat., kontrola, 1957, **3**, № 2, 48—52 (польск.)

Подробно описана технология изготовления колориметрич. сосудов, склеенных из трех стеклянных деталей, а также техника измерения оптич. длины изготовленных кювет. Б. Каплан

7747. **Омегатронный анализ ионов из накаленных солей.** Эдуардс (Omegatron analysis of ions from heated salts. Edwards A. G.), Research, 1957, 10, № 7, 288—289 (англ.)

Описана работа омегатрона, в котором ионы образуются путем поверхностной ионизации солей (смесь KBr, NaCl и $SrSO_4$), нанесенных на W-проволоку, накаливаемую электрич. током. Таким образом, устраняется влияние тока ионизирующих электронов на работу прибора. Основными являются ионы K_{39}^+ (ток ~10^{10} *а*). Показано, что ионный ток на коллектор, в противоположность прибору с газовым ионным источником, мало зависит от напряженности переменного электрич. поля (выше некоторого значения последней). Разрешающая сила прибора обратно пропорциональна напряженности электрич. поля, в соответствии с теорией. Увеличение тока накала нити, покрытой солью, вынуждает повышать напряженность электрич. поля для получения максим. ионного тока. Это объяснено предположением, что объемный заряд приводит к значительному взаимному расталкиванию ионов, для собирания которых необходимо увеличение поля.

Е. Франкевич

7748. **Регистрация рентгеновских дифракционных линий при помощи Г.— М.-счетчика и CdS-фотоэлемента. Сравнительные измерения.** Роте, Крамер (Registrierung von Röntgen - Interferenzen mittels Zählrohr und CdS-Zelle. Vergleichende Messungen. Rothe H., Kramer L.), Exptl. Techn. Phys., 1957, 5, № 1, 17—33 (нем.)

Исследована возможность применения CdS кристалла для регистрации эмиссионных рентгеновских спектров и тонкоструктурных исследований в области длин волн λ = 0,5—2,3 A. Проведены сравнительные измерения с самогасящимся Г.— М.-счетчиком и CdS-монокристаллом на фокусирующем рентгеновском гониометре. Показано, что CdS-кристалл может быть применен наравне с Г.— М.-счетчиком для регистрации рентгеновских квантов.

А. Лошманов

7749. **Механические часы-выключатель для измерений на гониометре со счетной трубкой.** Брелер (Eine mechanische Schaltuhr für Zählrohrgoniometermessungen. Brehler Bruno), Z. Kristallogr., 1957, 108, № 5—6, 454—456 (нем.; рез. англ.)

Описано простое приспособление для полуавтоматич. установки продолжительности счета. Приспособление состоит из винтового устройства с подвижной контактной кареткой-гайкой, приводимой в движение от синхронного электромотора. Точность установки ±0,3 сек. Максим. продолжительность счета составляет 2,5 часа.

А. Лошманов

7750. **Рентгеновская трубка с вращающимся охлаждаемым анодом для тонкоструктурных исследований.** Бехерер, Брюммер, Ринеккер (Über eine Röntgenröhre für Feinstrukturzwecke mit wassergekühlter Drehanode. Becherer G., Brümmer O., Rienäcker D.), Z. angew. Phys., 1957, 9, № 3, 133—137 (нем.)

Сконструирована разборная острофокусная трубка с уд. нагрузкой до 6,25 *квт/мм²*, позволяющая проводить съемку изменения констант кристаллич. решеток с временем экспозиции от 1—15 сек. до 1—3,5 мин., что дает возможность производить кинематографию рентгеновских картин.

А. Лошманов

7751. **Прибор для расшифровки рентгенограмм.** Нудельман С. Л., Приборы и техн. эксперимента, 1957, № 2, 83—89

Дан технич. проект прибора для расшифровки рентгенограмм порошков (тип, параметр, систему и индекс кристаллич. решеток) куб., гексагон., тетрагон. и ромбич. систем. Теоретич. обоснования прибора приведены ранее (Ж. техн. физики, 1952, 5, 773). Прибор позволяет выявить всевозможные типы погасаний. Точность определения параметров может быть доведена до 0,001A.

А. Бабад-Захряпин

7752. **Метод стабилизации температуры образцов для монокристальной рентгеновской кристаллографии.**Хеншоу (A method of stabilizing the specimen temperature for single crystal X-ray crystallography. Henshaw D. E.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 7, 270—271 (англ.)

Описана схема для автоматич. контроля т-ры (до —130°) кристаллов в рентгеновском гониометре при выращивании и исследовании кристаллов. Схема представляет собой мост с двумя тиратронами и усилителем (коэф. усиления 2·10⁴).

А. Бабад-Захряпин

7753. **Прибор для суммирования треугольных волновых функций.** Мак-Лаклан (A synthesizer for triangular wave functions. McLachlan Dan, Jr), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 5, 201—203 (англ.)

Предложен прибор для оптич. суммирования рядов Фурье, в которых синусоидальная функция (Ф) заменена треугольной волновой Ф; прибор позволяет получать и фотографировать треугольные Ф с любым периодом *d*, любой фазой *α*, любой ориентацией Ф по отношению к оси и с временем экспозиции пропорциональному рентгеновскому структурному фактору F_{hk}. Вычисление электронных плотностей по 150 F_{hk} занимает ~1,5 часа.

А. Лошманов

7754. **Получение электронограмм монокристаллов в электронном микроскопе Метрополитен-Виккерс типа Е. М. 3.** Бердж, Мунден, Керлинг (Recording of electron diffraction patterns from single crystals using the Metropolitan-Vickers type E. M.3 electron microscope. Burge R. E., Munden H. R., Curling C. D.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 8, 305—306 (англ.)

Для уменьшения некогерентного рассеяния электронов применена прямоугольная апертурная диафрагма, уменьшающая (до 4000 A²) облучаемую электронами площадь подложки. Диафрагма укреплена на вкладыше, вставляемом в колону микроскопа. Диафрагма юстируется четырьмя винтами через вакуумные уплотнения в корпусе вкладыша. Для точной оценки интенсивности пятен электронограммы монокристалла дифрагирующий пучок преломляется в дефлекторе, в результате чего на фотопластинке получаются пятна строго прямоугольной формы. Дефлектор состоит из двух взаимно перпендикулярных пар стальных пластин, укрепленных на изоляторе. Одна пара пластин заземлена, а на другую подаются импульсы прямоугольной формы.

В. Лыгин

7755. **Усовершенствованный масс-спектрометр для анализа водорода, содержащего малые количества дейтерия.** Гвозданович (A mass spectrometer with improved properties for the analysis of hydrogen containing a low concentration of deuteri um. Gvozdanović Dragutin D.), Bull. Inst. Nucl. Sci., 1957, 7, 83—91 (англ.)

Даны описание и результаты испытаний двухколлекторного масс-спектрометра для анализа водородно-дейтериевых смесей с конц-ией *D* 0,003—1 мол. %. Применен ионный источник без магнитного поля, сконструированный автором, дающий меньшее относительное число ионов H_3^+ по сравнению с источником типа Нира. Изменение т-ры источника в пределах 30° не сказывается заметным образом на точности измерений. Изменение тока накала катода от 2,0 до 2,25 *а* приводит к изменению тока ионов H_2^+ на 100% без изменения выхода ионов H_3^+. Погрешность при абс. измерениях в указанном диапазоне конц-ий *D* составляла 3%. Образцы, содержащие 0,015 мол. % D, можно было сравнивать с точностью 0,0001 мол. %.

В. Васильев

7756. Модификация бюретки для проб газа в масс-спектроскопии. Араки (質量分析計用試料容器の改良. 荒木峻), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, 6, № 4, 242—243 (японск.)

7757. Калибровка с помощью жидкостей приборов для измерения диэлектрической проницаемости. Эберт, Лангхаммер (Eichung von DK-Meßgeräten mit Flüssigkeiten. Ebert Gotthold, Langhammer Günter), Chem. Technik, 1957, 9, № 3, 162—163 (нем.)

Дан обзор свойств калибровочных жидкостей для измерения диэлектрич. проницаемости (ДП). Разобраны источники ошибок аппаратуры для измерения ДП. Предложено для очистки и обезвоживания хлороформа, трихлорэтилена, диоксана и тетрагидрофурана фильтровать их через окись алюминия в хроматографич. колонках. А. Лошманов

7758. Расчет ротаметров. Витовец, Ржежабек (Výpočet rotametrů. Vítovec Jaroslav, Řežábek Antonín), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 5, 1599—1703 (рез. нем.); Chem. listy, 1957, **51**, № 1, 159—163 (чешск.)

Выведена зависимость между протекающей жидкостью, ее свойствами, характеристич. свойствами поплавка и его положением в ротаметре. Постоянные зависимости определены опытным путем. Зависимость позволяет производить калибровку ротаметров с точностью 1% методом расчета. Miloš Ryba

7759. Прецизионная печь для кристаллов. Мак-Фарлан, Мец (A precision crystal oven. McFarlane Maynard D., Metz Ramey B.), Proc. Nat. Electronics, Conf., 1956 (1957), **12**, 363—368 (англ.)

Описана печь, в которой постоянство т-ры обеспечивается ванной, содержащей какое-либо подходящее в-во, находящееся при т-ре плавления. Чувствительный элемент воспринимает изменение относительных кол-в твердого в-ва и расплава. Это отношение может быть измерено по сопротивлению или по изменению общего объема. Во втором случае чувствительным элементом служит сильфон, который связан с преобразованием и магнитным усилителем. В выходной контур усилителя непосредственно включен нагреватель. Измерение т-ры кристалла производится термистором. Постоянство т-ры ±0,015°, но может быть доведено до ±0,001°. А. Лихтер

7760. Изотермический калориметр для изучения гетерогенных газовых реакций. Севенстер ('N isotermiese kalorimeter vir die studie van heterogene gasreaksies. Sevenster P. G.), S. Afric. Industr. Chemist, 1957, **11**, № 5, 97—98 (голл.)

Краткое описание прибора. А. Лихтер

7761. Время контакта в трубчатом реакторе. Жермен (Temps de contact dans un réacteur tubulaire. Germain J. E.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 4, 484—485 (франц.)

Для кинетич. расчетов необходимо знать время контакта газа, проходящего со скоростью F (объемов в сек.) через реактор объемом V при постоянной по всей длине реактора т-ре $\delta = V/F$. На самом деле в трубчатом реакторе т-ра T не постоянна по длине, но имеется некоторый профиль т-р, проходящий через максимум (T_m). Поэтому вместо общего объема реактора следует при расчетах пользоваться эквивалентным объемом V_e, равным объему идеального реактора с постоянной по длине т-рой T_m; $\delta = V_e/F_m$, где F_m — объем газа, проходящего через трубку в 1 сек. при T_m. Выводится ф-ла $V_e = \int_0^V kT_m dV/k_m T$, где k_m — константа скорости при максим. т-ре. Интегрирование проводится графически. Приведен пример определения V_e: при энергии активации $E = 79$ *ккал/моль* и общей длине реактора 40 *см* найдена эквивалентная длина 14 *см*. Если E точно неизвестна, то можно пользоваться приближенным значением из статич. опытов. Ф-ла может быть обобщена для трубок с переменным сечением. Б. Анваер

7762. Маностат для фиксированных температурных точек. Авано (温度定点用恒壓裝置. 粟野満), 應用物理, Оё буцури, J. Appl. Phys., Japan, 1957, **26**, № 1, 37—38 (японск.)

7763. Сравнение характеристик нескольких приборов для определения цветовой температуры. Окада, Наятани, Яманака (各種色温度計の特性の比較. 岡田喜義,納谷嘉信,山中俊夫), 日本寫眞學會會誌, Нихон сясин гаккай кайси, J. Soc. Scient. Photogr. Japan, 1956, **18**, № 4, 97—102 (японск.; рез. англ.)

Приведено сравнение характеристик приборов, выпускаемых японской пром-стью и иностранными фирмами. А. Сарахов

7764. Создание и исследование равноделенных ртутно-стеклянных термометров. Простяков В. П., Алиева Ф. З., Олейник Б. Н., Долгий Н. З., Измерит. техника, 1957, № 2, 31—33

Описан разработанный и изготовленный на заводе «Точизмеритель» комплект палочных ртутно-стеклянных термометров с ценой деления 0,01° для интервала т-р 0—60°. Комплект состоит из 15 термометров, каждый из которых перекрывает 4°. Термометры прокалиброваны по Pt-термометрам сопротивления и имеют наибольшее отклонение показаний от международной шкалы т-р ⩽0,0008°. А. Лихтер

7765. Исследование адиабатического калориметра на основе аналогии между теплопроводностью и электропроводностью. Ньюман (An investigation of the adiabatic calorimeter by the heat transfer analogue. Newman P. C.), Fuel, 1956, **35**, № 3, 295—302 (англ.)

Приведены результаты исследования р-ции уголь — кислород с помощью адиабатич. калориметра. Отмечается, что адиабатич. калориметр дает различные результаты, зависящие от граничных условий на поверхности угольного цилиндра. По аналогии между электропроводностью и теплопроводностью определено распределение т-р в угольном цилиндре, которое не является однородным, как это предполагалось ранее. Указанная неоднородность распределения т-р может быть использована для измерения скорости выделения теплоты в р-ции между порошкообразным углем и кислородом. Г. Березин

7766. Работа адиабатического калориметра. Орнинг (Operation of the adiabatic calorimeter. Orning A. A.), Fuel, 1956, **35**, № 3, 383-384 (англ.)

Дискуссии по статье (см. пред. реф.). А. Бабад-Захряпин

7767. Новый прибор для определения точки плавления. Эберт (Ein neues Schmelzpunkt-Bestimmungsgerät. Ebert A.), Chem. Rundschau, 1957, **10**, № 11, 254—255 (нем.)

Предложен прибор (П) для серийного определения точек плавления мол. весов в-в. П состоит из пирексовой перевернутой R-образной трубки, заполненной силиконовым маслом. В одно колено трубки вставляют термометр (0—360°) и трубочки с исследуемым и калибровочным в-вами. В другое колено вставлена мешалка для циркуляции масла. Нагревание ведут при помощи внутреннего электрич. нагревателя. Наблюдение за в-вами ведут при помощи лупы. Малый вес нагревателя (0,5 *г*) и малая теплоемкость масла обеспечивают безынерционную работу П. А. Лошманов

7768. Осциллографический полярограф ГЕОХИ. Гохштейн Я. П., Кузьмин С. В., Волков А. Ф., Янчевский В. Я., Заводск. лаборатория, 1957, **23**, № 8, 988—992

Описана схема осциллографич. полярографа, обла-

дающего высокой чувствительностью и хорошей избирательностью. Кроме пилообразного напряжения, на электрохим. ячейку подается постоянное напряжение, что существенно увеличивает чувствительность.

Ю. Плесков

7769. **Полярографическая приставка к катодному осциллографу. Гордиевский А. В., Зотов Ю. А.,** Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 8, 992—993

Разработана схема полярографич. приставки к осциллографу, которая позволяет подавать на электролитич. ячейку пилообразное напряжение с частотой 7—50 *гц* с любым коэф. использования периода. Приставка состоит из генератора пилообразного напряжения на тиратроне и двух катодных повторителей, один из которых подает напряжение для горизонтальной развертки осциллографа, а другой — на электроды ячейки.

Ю. Плесков

7770. **Новый прибор для измерения концентрации растворов электролитов электромагнитным методом. Тояма, Ямасита** (電磁濃度計. 遠山武, 山下熈), 計測, Кэйсоку, J. Soc. Instrum. Technol., Japan, 1957, 7, № 3, 146—152 (японск.; рез. англ.)

Принцип действия прибора заключается в измерении индукционного тока в петле из р-ра электролита, являющейся вторичной обмоткой трансформатора. Ток измеряют по напряжению в катушке (вторичной по отношению к петле с р-ром). Ток в петле пропорционален электропроводности р-ра электролита.

А. Бабад-Захряпин

7771. **Применение высокого вакуума в адсорбционных исследованиях. Фудзита** (高真空技術の吸着への應用. 藤田勇三郎), 科學, Кагаку, 1957, прилож., № 2, 114—124 (японск.)

Обзор аппаратуры. Библ. 42 назв. А. Сарахов

7772. **Простое приспособление для предварительного насыщения хроматографической бумаги. Энсграбер** (Ein einfaches Hilfsmittel für die Vorsättigung chromatographischer Papiere. Ensgraber A.), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 9, 281 (нем.)

Предложено перед проведением восходящей бумажной хроматографии выдерживать в течение 2 час. бумагу в парах р-рителя. Для этого бумажные полосы вначале с помощью магнита и закрепленных на бумаге железных полосок удерживаются над р-рителем у крышки хроматографич. камеры. После удаления магнита полосы падают на обычный держатель и нижними концами соприкасаются с р-рителем. А. Лошманов

7773. **Улучшенный автоматический коллектор фракций. Бокс, Брадбери** (An improved automatic fraction collector. Box G. F. H., Bradbury R. B.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 5, 183—184 (англ.)

Описано устройство для автоматич. отбора фракций из хроматографич. колонок, состоявшее из распределительного устройства (РУ), электрич. привода поворотного стола со сборниками фракций и электрич. схемой автоматизации. РУ позволяет отмерять фиксированный объем жидкости при больших изменениях плотности. Отмеряемый объем регулируют при помощи уровнемера с Ge-фотоэлементом. Точность отмеряемого объема составляет ~0,5% и понижается до 1% при скорости вытекания жидкости из РУ ~24 *мл/мин*.

А. Лошманов

7774. **Перемещение исследуемого вещества на бумажной хроматограмме. Хонда** (クロマトグラフにおける帯の移動について. 本田雅健), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, 4, № 5, 318—319 (японск.)

7775. **Фотоэлектрический счетчик частиц в порошках, классифицируемых на ситах. Борн, Хатчен** (A photoelectric particle counter fur use in the sieve range. Beirne T., Hutcheon J. M.), J. Scient. Instrum., 1957, 34, № 5, 196—200 (англ.)

Предложена схема для фотоэлектрич. счета числа частиц в грамме непрозрачных порошков с размером частиц 60—700 μ. Гомог. суспензия порошка протекает по капилляру, помещенному между щелью осветителя и фотоумножителем. Стандартное расхождение результатов при счете ~10^4—10^5 частиц составляет 0,3—1,0%. Расхождение вычисленного и измеренного диаметра частиц порошка магнезии составило 5%. Проведено предварительное исследование по применению счетчика для получения кривой распределения частиц по радиусам. А. Лошманов

7776. **Дилатометрическая установка для исследования кинетики полимеризации. Рябов А. В., Тараканов О. Г.,** Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 6, 746—748

Установка состоит из двух отдельных частей: прибора для очистки мономеров от воздуха и дилатометра. Очистку от воздуха производят путем многократной перегонки и замораживания мономера с откачкой вакуумным насосом. Очищенный мономер перегоняют в ампулу и заливают Hg. Наполнение реакционных сосудов дилатометра производят путем засасывания мономера из ампулы через узкие капиллярные трубки без соприкосновения с воздухом. В. Лыгин

7777. **Определение динамических вязко-упругих свойств материалов с помощью электронного вибрационного вискозиметра. Окада, Рюм** (電子管式振動變位測定裝置による動的粘彈性測定. 岡田紀夫, 廉成根), 應用物理, Оё буцури, J. Appl. Phys. Japan, 1956, 25, № 3, 125—127 (японск.)

Кратко описан прибор и приведены примеры, иллюстрирующие его работу. А. Сарахов

7778. **Реологическое поведение коллоидных систем. Ортега** (Comportamiento reológico de los sistemas coloidales. Ortega Juan J.), Rev. plast., 1957, 8, № 43, 3—9 (исп.)

Кратко описаны приборы и техника исследования реологич. свойств колл. систем. А. Сарахов

7779. **Прибор для высокочастотного титрования. Пунгор, Хубер** (Ein einfaches Hochfrequenz-Titriergerät. Pungor E., Huber K.), Z. analyt. Chem., 1957, 15 № 1, 1—5 (нем.)

Кратко описан прибор для ВЧ-титрования, представляющий собой ВЧ-генератор (частота ~100 *Мгц*). Параллельно колебательному контуру подключены 2 электрода, погружаемые в титруемый р-р. Изменение электропроводности р-ра вызывает изменение сеточного тока, измеряемого микроамперметром. Приведены зависимости сеточного тока от конц-ий различных р-ров. Показания прибора зависят от расстояния между электродами и т-ры. Приведены кривые титрования к-т щелочами, щелочей к-тами и титрования NaCl $AgNO_3$ и наоборот. И. Зенков

7780. **Упрощенный электротитровальный прибор. Чжан Ю-чан, Бао Биньжун, Сян Пэй-ин** (簡易實用的電導滴定儀. 張有昌, 包斌榮, 項培英), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1957, № 4, 167—168 (кит.)

Подробно описан прибор для определения конечной точки титрования по изменению электропроводности р-ра. Приведены примеры использования прибора.

А. Сарахов

7781. **Проектирование и применение упрощенного высокочастотного титровального прибора. Цао Цзинь-хун, Лу Юн-цюань, Тан Тэн-хань** (一种簡單型的高頻滴定儀的設計及其應用. 曹金鴻, 盧勇泉, 湯騰漢), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1957, № 3, 105 (кит.)

Приведена схема кварцевого генератора на лампе 6Е5, совмещающая одновременно с генератором оптич. индикатор конечной точки титрования. А. Сарахов

7782. Прибор для потенциометрического титрования. Вайль Е. И., Кремер В. А., Рыбалко Е. Ф. Завод. лаборатория, 1956, 22, № 9, 1116—1118

Описан простой прибор для потенциометрич. титрования, позволяющий получать данные, необходимые для построения кривой ($\Delta E/\Delta C$, C), а при однотипных анализах устанавливать точку эквивалентности прямо по отклонению прибора. Приведены графики титрования по методу осаждения системы, содержащей ионы J и Cl с Ag-электродом. И. Зенков

7783. Прибор для анализа газов по кривым температура — давление пара. Нюмура (温度-蒸氣壓曲線によるガス分析装置の試作. 入村達雄), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1957, **6**, № 4, 241—242 (японск.)

Кратко описан прибор для получения кривых давление пара — т-ра. Т-ра исследуемого в-ва измеряется термопарой. Давление — манометрами Пирани и Мак-Леода. А. Сарахов

7784. Новая методика создания сверхвысоких давлений. Бокша С. С., Кристаллография, 1957, **2**, № 1, 198—200

Сконструирован компрессор для сжатия газов и паро-газовых смесей, работающий на принципе теплового расширения газов. Компрессор состоит из ряда стальных последовательно соединенных цилиндров, погруженных в водяную ванну. Каждый цилиндр отъединен от остальных вентилями и имеет внутренний электрич. нагреватель. Сжимаемый газ из баллона (150 *атм*) подают во все цилиндры. Затем в цилиндрах последовательно включают нагреватели, и расширившийся газ частично переходит в следующий цилиндр. За 11 мин. работы 4-цилиндрового компрессора давление газа достигало 2000 *атм*. А. Лошманов

7785. Анализатор низкочастотных спектров. Ферл (Low-frequency power spectrum analyzer. Firle Tomas E.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 3, 140—143 (англ.)

Прибор предназначен для анализа низкочастотных шумов в полупроводниковых приборах. Шумы с частотами 0,00006—0,02 *гц* записывают оптич. путем на фотопленку. Затем записанные частоты преобразуют в звуковые и анализируют обычным электронным анализатором звуковых частот. Преобразование частот производится путем увеличения в 500 000 раз скорости движения пленки во время воспроизведения. Н. Москвитин

7786. Простой и точный высокочастотный выключатель. Шнобл (Jednoduchý a přesný vysokofrekvenčni spinač. Šnobl Dobroslav), Chem. listy, 1957, **51**, № 1, 181 (чешск.)

Предложен простой Hg-выключатель с пневматич. управлением, предназначенный для разрыва ВЧ-цепей при определении диэлектрич. проницаемости. Собственная емкость выключателя сохраняется постоянной в пределах $<2\cdot10^{-3}$ *пф*. Karel Mayer

---

7787 П. Реактор для высоких температур и высоких давлений. Сьютс (High temperature high pressure reactor. Suits Chauncey) [General Electric Co.]. Пат. США 2745713, 15.05.56

Внутри толстостенного сосуда, через который циркулирует под давлением до 20 000 *кг/см²* расплавленный металл с т-рой $\leqslant 1500°$, помещен небольшой контейнер с камерой для помещения исследуемого образца, в которую входит узкая часть дифференциального поршня. На широкую часть поршня действует давление жидкого металла в камере. Коэф. мультипликации 3 : 1, так что давление внутри контейнера доходит до 60 000 *кг/см²*. Сосуд и циркуляционные трубки изнутри футерованы огнеупорным материалом. Для передачи давления может быть применен Ga, Pb или Sn. А. Лихтер

7788 П. Пористые ртутные электроды для электролитического анализа малых количеств. Ясиро (微量電解分析用水銀細孔電極. 屋代雄三), Японск. пат. 798, 10.02.55

Электроды представляют собой сосуды в виде пробирок или U-образных трубок, в которых интенсивно размешивается или непрерывно циркулирует Hg. Сосуды имеют одно или несколько отверстий такого размера, чтобы Hg не выливалась через них, а удерживалась силой поверхностного натяжения. В таких электродах контакт с исследуемым р-ром, в который они опускаются, осуществляется через непрерывно освежающуюся поверхность Hg. М. Гусев

7789 П. Ячейки для высокочастотного титрования. Муся (高周波滴定装置における負荷用溶液槽. 武者宗一郎) [株式會社島津製作所, Кабусики Кайся Симадзу Сэйсакусё]. Японск. пат. 4298, 23.06.55

Предложено 2 типа ячеек, выполненных в виде дьюаровских стаканов. В одной ячейке на наружной поверхности внутреннего резервуара укреплены 2 полуцилиндра, выполняющих роль обкладок конденсатора. В другой — намотана катушка колебательного контура ВЧ-генератора. А. Сарахов

7790 П. Высокочастотный титрометр. Исидатэ, Масуи (高周波滴定装置の 測定方式. 石館守三, 桝井雅一郎 [東亜電波工業株式會社, Тоа Дэмпа Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат., 4296, 23.06.55

Предложена мостовая схема для ВЧ-титрования. Два плеча моста образованы двумя индуктивно связанными синхронными ВЧ-генераторами. Другие два плеча образованы сопротивлениями анодных нагрузок этих генераторов. Индикатором моста служит обычный гальванометр. Контур одного из генераторов связан с титруемым р-ром. А. Сарахов

См. также: Механическая счетная машина 6997. Электронограф с приспособлением для катодного распыления 7030. Электронный фотоэмиссионный микроскоп 7037. Спектрофотометр СФ-4 7087. Установка для разделения смесей и изотопов 7096. Установка для получения D_2O 7097. Изотермический калориметр 7128. Аппаратура для определения растворимости газов 7172. Электронный микроскоп 7195. Стеклянные электроды из стекол Li_2O (25%) + BaO (8%) 7294. Макрокулонометрическая ячейка 7319. Поверхностные весы 7328. Молекулярные сита 7338. Труба с зернистым наполнителем 7348. Лабораторная установка для получения чистого кремния 7358. Интерферометр для опред. точки эквивалентности 7517. Калиброванные мембраны из коллодия 2716Бх. Прибор для опред. вязкости и поверхностного натяжения биол. жидкостей 2816Бх. Аппаратура для облучения клеток α-частицами 2817Бх

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 7791—8200 | № 3 | 10 февраля 1958 г.

II

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

7791. **Теория органических реакций. Лю Ю-чэн** (有機反應理論的研究. 劉有成), 科學通報, Кэсюэ тунбао, Научн. вестн. Scientia, 1957, № 12, 364—370 (кит.)

Обзор. Библ. 16 назв.

7792. **Явление прототропии. Антёнис** (Het verschijnsel van de prototropie. Anteunis Marc), Ind. chim. belge, 1957, 22, № 8, 927—954 (флам.; рез. франц., англ., нем.)

Подробный обзор. Рассматриваются механизмы прототропных превращений в кислых и щел. средах, характер равновесия в триадных прототропных системах. Приведены таблицы содержания изомеров с α,β-двойной связью в равновесных смесях для различных непредельных к-т, их эфиров, нитрилов, непредельных кетонов. Библ. 136 назв. М. Вольпин

7793. **Карбонамидиевые соли — новый класс производных карбоновых кислот. Клагес, Цанге** (Über Carbonamidiumsalze, eine neue Klasse von Carbonsäure-Derivaten. Klages Friedrich, Zange Egon), Liebigs Ann. Chrm., 1957, **607**, № 1-3, 35—45 (нем.)

В развитие предыдущих работ (РЖХим, 1957, 44405) синтезированы карбонамидиевые соли общей ф-лы $[R'C(=O)NR_3]^+ \cdot [SbCl_6]^-$ (I), где $R = CH_3$, $R' = C_6H_5$ (Iа) и $R = C_2H_5$ $R' = C_6H_5$ (Iб) взаимодействием C_6H_5COCl (II), третичного амина и $SbCl_5$ в р-рителе при $-78°$. Iа и Iб на холоду медленно разлагаются водой, быстрее 40% KOH. Строение I подтверждается тем, что Iб дает с $C_6H_5NH_2$ бензанилид с выходом 70% и $(C_2H_5)_3N$ (III) с колич. выходом, а также тем, что Iб в жидком SO_2 имеет высокую электропроводность, приближающуюся к таковой для гексахлорантимонатов триэтиламмония и триалкилоксония. Соединения I обладают высокой ацилирующей способностью, превосходя хлорангидриды к-т и уступая только карбоксониевым солям. Это объясняется отсутствием возможности мезомерии в карбонамидиевом катионе, что связано с наличием у атома N 4σ-связей. Отсюда трудность образования I и повышенная склонность к отдаче ацильного остатка. При взаимодействии с CH_3OH при $\sim 20°$ соединения I моментально превращаются в $C_6H_5COOCH_3$, а с $(C_2H_5)_3N \cdot HCl$ дают II по ур-нию: $I + [HNR_3]^+Cl^- \rightarrow II + NR_3 + [HNR_3]^+[SbCl_6]^-$. Изучалась р-ция CH_3COCl с $SbCl_5$ и III. Установлено, что при этом не получается I, а в виде конечного продукта выделен $[HN(C_2H_5)_3]^+(SbCl_4)^-$. Получить I другим путем не удалось. Так, алкилирование $[CH_3CONH(CH_3)_2]^+[SbCl_6]^-$ CH_2N_2 идет исключительно по кислороду. Смешивают р-р 0,05 моля II в 10 *мл* абс. $CHCl_3$ с р-ром 0,05 моля $(CH_3)_3N$ в 30 *мл* $CHCl_3$ при $-78°$ под сухим N_2 и медленно прибавляют по каплям 0,05 моля $SbCl_5$. Кристаллы отсасывают под N_2, 3 раза промывают C_2H_5Cl и сушат 6 час. при $-20°$ в высоком вакууме. Получают Iа с выходом 91,5%, т. пл. 84—86°. Аналогично получают Iб из 0,025 моля II в 10 *мл* CH_2Cl_2, 0,025 моля III, 15 *мл* CH_2Cl_2 и 0,025 моля $SbCl_5$, выход 74,1%, т. пл. 76—77°. К. Вацуро

7794. **Абсолютная конфигурация 6,6′-динитро-2,2′-дифеновой кислоты и 6,6′-диметил-2,2′-диаминодифенила. Мислов, Руткин, Лазарус** (The absolute configuration of 6,6′-dinitro-2,2′-diphenic acid and 6,6′-dimethyl-2,2′-biphenyldiamine. Mislow Kurt, Rutkin Philip, Lazarus Allan K.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 11, 2974-2975 (англ.)

Метиловый эфир (—)-6,6′-динитро-2,2′-дифеновой к-ты (I) восстановлен до (—)-6,6′-динитро-2,2′-диметилолдифенила, т. пл. 120—121°, $[\alpha]^{20}D$ —65° (этилацетат). Последний через (—)-6,6′-динитро-2,2′-дибромметилдифенил (II) (т. пл. 172—173°, $[\alpha]^{32}D$ — 8,9°) циклизуется в иминонитрил (т. пл. 295—300° (разл.), $\alpha^{28}D$ + +837° (в пиридине)), после гидролиза давший (+)-4′,1″- динитро- 1,2,3,4- дибензациклогептадиен- 1,3-он-6, для которого ранее (РЖХим, 1957, 68680) доказана S-конфигурация (обозначение см. РЖХим, 1956, 71531). (—)-II при действии $NaBH_4 \cdot AlCl_3$ дает (—)-6,6′-диметил-2,2′-динитродифенил (т. пл. 95—97°, $[\alpha]^{27}D$ —25° (в сп.)), который при гидрогенизации над Pd/C превращается в (—)-6,6′-диметил-2,2′-диаминодифенил (III) (т. пл. 153—158°, $[\alpha]^{26}D$ —49° (в сп.)). Таким образом, (—) I и (—) III имеют S-конфигурацию. Сделанный на основании теоретич. расчетов вывод (Kuhn W., Rometsch R., Helv. chim. acta, 1944, 27, 1346) подлежит пересмотру. В. Потапов

7795. **Разделение DL-яблочной кислоты (с помощью D-или L-винной кислоты) путем образования эквимолекулярного соединения кислот L-яблочной с D-винной и D-яблочной с L-винной. Арсеньевич** (Dédoublement de l'acide DL-malique (avec l'acide D- ou L-tartrique) par combinaison équimoléculaire de l'acide L-malique avec l'acide D-tartrique ou de l'acide D-malique avec l'acide L-tartrique. Arsenijevic Vladimir C.) C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 3, 317—320 (франц.)

Описан метод разделения DL-яблочной к-ты (DL-I) на ее антиподы D-I и L-I, основанный на способности D-или L-винных к-т (D-II, L-II) образовывать с DL-I эквимолекулярные кристаллич. соединения DL-I + L-II →

9*

$\rightarrow$ D-I · L-II + L-I и DL-I + D-II $\rightarrow$ L-I · D-II + D-I. Винные к-ты отделяют в виде К-солей. Выходы D-I и L-I 65—70%. А. Курсанова

7796. Исследования в области химии гетероциклов. XXXI. Бисароматические соединения ряда тиофена. IV. Разделение на оптические антиподы и рацемизация производного β-фенилтиофена с заторможенным вращением. Джин (Studies on the chemistry of heterocyclics. XXXI. Bi-aromatics in the thiophene series. IV. The resolution and racemization of a β-phenylthiophene exhibiting restricted rotation. Jean George N.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 4, 419—422 (англ.)

2,5-диметил-4- (6′-метил-2′-нитрофенил)-тиофенкарбоновая-3 к-та (I) разделена на оптич. антиподы в виде соли с бруцином (II): II · (—)-I, $[\alpha]^{25}D$ —30,56°, и II · (+)-I, $[\alpha]^{25}D$ —54,86°. Из солей действием 6 н. HCl выделены свободные к-ты: (—)-I, т. пл. 208—210°, $[\alpha]^{25}D$ —4,21° (в хлф.), —3,91° (в CH_3OH); (+)-I, т. пл., 209—211°, $[\alpha]^{25}D$ +3,24° (в хлф.), +3,31° (в CH_3OH). Показано, что оптически неактивная I является истинным рацематом, так как прибавление к ней эквимолекулярного кол-ва (—)-I или (+)-I вызывает депрессию т-ры плавления. При 15—20° оптически активная I не рацемизуется в CH_3OH и $CHCl_3$ в течение 7 дней, а в CH_3COOH в течение 24 час. При кипячении даже в CH_3OH и $CHCl_3$ происходит частичная рацемизация. Исследовано влияние р-рителя на скорость рацемизации I, причем для (—)-I в кипящем $CHCl_3$ константа скорости рацемизации K равна 0,02385, а полупериод рацемизации (ПР) 29,6 мин.; в CH_3OH, K 0,02835, ПР 24,4 мин.; в CH_3COOH, K 0,23934, ПР 2,9 мин. (рацемизация рассматривалась как р-ция первого порядка; расчеты велись по ф-лам $K = [2{,}3/t]\lg(\alpha_0 - \alpha_f)/(\alpha_t - \alpha_f)$, где t — время, α_0 — начальное вращение, α_t — вращение спустя время t, α_f — конечное вращение, равное в случае рацемизации 0; ПР = $[2{,}3/K]\cdot\lg 2$). Сделан вывод, что на скорость рацемизации т-ра влияет сильнее, чем природа р-рителя. Расчет показывает для I наложение групп в орто-положениях (НГ), равное +0,49 А (см. Owen, Nord, J. Organ. Chem., 1951, **16**, 1864). Сравнение оптич. стабильности I с известными данными о стабильности 2-метил-6-нитро-2′-карбоксидифенила (НГ + 0,18 А, ПР в кипящей лед. CH_3COOH 34 часа); 2-(6′-метил-2′-нитрофенил)-тиофенкарбоновой-3 к-ты (в CH_3OH при 15—20° рацемизуется за 1 час) и 2,5-диметил- 4-(6′-метил- 2′-нитрофенил)- фуранкарбоновой-3 к-ты (НГ + 0,45 А, рацемизуется при перекристаллизации из спирта) показывает, что замена в биароматич. соединениях фурильного или тиенильного радикала на C_6H_5 сильно влияет на оптич. стабильность. Это, вероятно, объясняется разницей межатомных расстояний и углов. Из приведенных данных следует, что кинетич. свойства I не вполне совпадают с предсказанными для нее на основании рентгеноструктурных исследований. 0,0015 моля I и 0,0015 моля II кипятят с 100 *мл* 50%-ного спирта и получают в осадке II · (—)-I, выход 0,484 *г*, т. пл. 115—117° (из сп.); а из фильтрата получают II · (+)-I, выход 0,263 *г*, т. пл. 114—116° (из сп.). Сообщение XXX см. РЖХим, 1958, 6922. Н. Волькенау

7797. Относительная устойчивость *цис*- и *транс*-изомеров. III. Циклодецены. Аллингер (The relative stabilities of cis and trans isomers. III. The cyclodecenes. Allinger Norman L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 13, 3443—3446 (англ.)

Целью работы явилось отыскание лучшей формулировки и определение границ применимости так называемого конформационного правила (КП), ранее предложенного автором (РЖХим, 1955, 23571), заключающегося в том, что стереоизомер с более высокими т-рой кипения, уд. весом и показателем преломления менее устойчив. Отмечено, что некоторые классы соединений (α,β-ненасыщ. к-ты) не подчиняются КП, но подчиняются правилу дипольных моментов (ПДМ) (van Arkel A. E., Rec. trav. chim., 1932, **51**, 1081; 1933, **52**, 719, 733; 1934, **53**, 91, 246). Стереоизомер с большим дипольным моментом (ДМ) обладает и более высокой т-рой кипения (и как следствие более высоким уд. весом, меньшим мол. объемом и большим показателем преломления). В настоящей работе исследованы стереоизомерные циклодецены (*цис*-I, *транс*-I) с тем, чтобы показать значение и границы применимости обоих правил. Определена константа равновесия р-ции *транс*-I $\rightleftarrows$ *цис*-I (300 *мг* I в 20 *мг* конц. H_2SO_4; 25°, 120 час.). Показано, что в условиях р-ции и из *цис*-I и из *транс*-I образуются 97 ± 3% *цис*-I и не более 0,5% *транс*-I; константа равновесия > 200 (25°). Для *транс*-I → *цис*-I — $\Delta F \geqslant 3{,}1$ *ккал* (25°), т. е. согласно КП *транс*-I должен обладать более высоким значением физ. констант. Определены показатели преломления стереоизомерных I при 11—60° и показано, что диаграммы зависимости nD от т-ры представляют для обоих стереоизомеров параллельные линии, причем nD *цис*-I больше. Автор отмечает, что эти данные можно связать с теплосодержанием, но не со свободной энергией. Определены ДМ стереоизомерных I в гексане. Для *транс*-I ДМ практически равен нулю. Для *цис*-I ДМ равен 0,44±0,03*D*. Согласно ПДМ *цис*-I должен иметь более высокие физ. показатели. Так как изменения физ. свойств сказываются на ДМ гораздо сильнее, чем на теплосодержании, авторы делают вывод, что КП применимо к парам стереоизомеров с одинаковым ДМ, а ПДМ — к стереоизомерам, разнящимся своими ДМ. Дана уточненная формулировка КП для циклич. стереоизомеров, не различающихся своими ДМ, стереоизомер с меньшим мол. объемом является изомером с более высоким теплосодержанием. Из диметилового эфира себациновой к-ты получают себакоин (II), который восстанавливают до циклодеканона, $n^{25}D$ 1,4802; оксим, выход 95%; т. пл. 78,5—79,5°. Оксим восстанавливают (Na в спирте) до циклодециламина (III), выход 63%, т. кип. 101—103°/17 *мм*. III метилированием превращают в диметилциклодециламин, выход 86%; йодметилат, выход 94%. Гидроокись триметилциклодециламмония разлагают (100—130°/20 *мм*) и после разгонки получают *транс*-I, выход 71%, т. кип. 100—130°/20 *мм* (т-ра бани), $n^{25}D$ 1,4795. II окисляют (Bi_2O_5) до 1,2-циклодекандиона (IV), выход 89%, т. пл. 39,7—41,4°. Из IV действием HgO на дигидразон получают циклодецин (V), выход 16%. V гидрируют до *цис*-I, выход 75%, т. кип. 100—130°/20 *мм* (т-ра бани), $n^{25}D$ 1,4835. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 50415. Н. Волькенау

7798. Об индигокрасителе. VI. Об оптическом определении обратимого образования *цис*-индигокрасителей при помощи освещения. Пуммерер, Марондель (Über Indigofarbstoffe VI. Über den optischen Nachweis der reversiblen Bildung von *cis*-Indigofarbstoffen durch Belichtung. Pummerer Rudolf, Marondel Günther), Liebigs Ann. Chem., 1957, **602**, № 1-3, 228—232 (нем.)

Установлено, что при освещении оранжевым светом в $CHCl_3$ или CCl_4 у N,N′-диметилиндиго, N,N′-диметил-5,7,5′,7′-тетраброминдиго и N,N′-диэтилиндиго происходит обратимое изменение спектров поглощения, которое объясняется частичной перегруппировкой *транс*-формы в *цис*-форму. N-метил- и N-этилиндиго почти не подвергаются перегруппировке при освещении. Полярность основных N,N′-диалкилиндиго не так велика, чтобы можно было внутримолекулярное притяжение между O− и N+ *транс*-формами полностью зафикси-

ровать. Измерения проводят в атмосфере CO_2, в CCl_4, $CHCl_3$, CH_2Cl_2, очищ. по методу, описанному ранее (Pestemer M., Angew. Chem., 1951, **63**, 118), а также в C_6H_6 очищ. хроматографированием на Al_2O_3. Приведены данные изменений $\varepsilon \times 10^{-3}$ после освещения при определенных $\lambda_{макс}$, в различных р-рителях. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 65486. Ю. Розанова

7799. **К изучению *эндо-экзо*-изомерии у алициклических спиртов типа борнеола. II. Бекман, Мецгер** (Zur Kenntnis der *endo-exo*-Isomerie bei alicyclischen Alkoholen vom Borneol-Typus, II. Beckmann Siegfried, Mezger Rolf), Chem. Ber., 1957, **90**, № 8, 1564—1569 (нем.)

На основании криоскопич. определений мол. веса спиртов типа борнеола авторы делают заключения о степени их ассоциации, указывающей, в свою очередь, на величину экранирования гидроксила заместителями и, следовательно, на конфигурацию молекулы. У метилзамещ. норборнеолов $C_{(2)}$-гидроксил сильнее всего экранируется группой CH_3, находящейся в 3-*цис*- и 2-положениях; CH_3 у $C_{(1)}$ или CH_3 в положении 7-*цис* экранируют 2-*экзо*-OH сильнее, чем 2-*эндо*-OH; практически не влияют на $C_{(2)}$ OH-группы, группы CH_3 в *транс*-положениях у $C_{(3)}$, $C_{(4)}$, $C_{(5)}$ и $C_{(7)}$. Результаты определений позволяют приписать исследованным соединениям конфигурации, указанные на рисунке (в скобках перечисляются заместители от R^1 до R^7): β-1-метилнорборнеол (CH_3, OH, H, H, H, H, H), α-1-метилнорборнеол (CH_3, H, OH, H, H, H, H), *экзо*-2-метилнорборнеол-*эндо* (H, OH, CH_3, H, H, H, H), *эндо*-2-метилнорборнеол-*экзо* (H, CH_3, OH, H, H, H, H), апокамфенилол (H, OH, H, H, CH_3, H, H), *эндо*-3-метилнорборнеол-*эндо* (H, OH, H, CH_3, H, H, H), апоборнеол (H, OH, H, H, H, CH_3, CH_3), *изо*-апоборнеол (H, H, OH, H, H, CH_3, CH_3), *изо*-апосантенол (H, H, OH, H, H, H, CH_3), 1,3-*экзо*-диметилнорборнеол-*эндо* (CH_3, OH, H, H, CH_3, H, H). Сообщение I см. Liebigs Ann. Chem. 1936, **522**, 137. В. Потапов

7800. **Исследования конфигурации. III. Перегруппировка производных 3- и 4-метоксициклогексанкарбоновых кислот. Нойс, Уэйнгартен** (Studies of configuration. III. The rearrangement of derivatives of 3- and 4-methoxycyclohexanecarboxylic acids. Noyce Donald S., Weingarten Harold I.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 12, 3093—3098 (англ.)

Показано, что при нагревании *цис*-3-метоксициклогексанкарбоновой к-ты (*цис*-I) с PBr_3 образуется 70% метилового эфира (МЭ) *транс*-3-бромциклогексанкарбоновой к-ты (*транс*-II) и немного МЭ циклогексен-3-карбоновой к-ты (III). Для доказательства строения *транс*-II синтезирован другим методом: лактон *цис*-3-оксициклогексанкарбоновой к-ты превращен (HBr-газ в HBr-к-те) в *транс*-3-бромциклогексанкарбоновую к-ту (*транс*-IV), выход 35%, т. кип. 141—142°/5 *мм*, т. пл. 64—65° (из *н*-пентана); *транс*-IV этерифицирована (CH_2N_2) в *транс*-II. ИК-спектры двух образцов *транс*-II идентичны. Найдено, что нагревание *цис*-I с $SOCl_2$ приводит к МЭ *транс*-3-хлорциклогексанкарбоновой к-ты (*транс*-V) и III в отношении 3 : 5. Показано, что гидролиз (конц. H_2SO_4 в водн. диоксане) *транс*-V приводит к *транс*-3-хлорциклогексанкарбоновой к-те (*транс*-VI), т. пл. 49,5—51,5° (из *н*-пентана); анилид (A), т. пл. 157,5—157,9°. Строение *транс*-VI и -V приписано по аналогии с Br-производными. Строение III доказано сравнением ИК-спектра со спектром заведомого образца. Изомеров III не обнаружено. Показано, что при нагревании *цис*-4-метоксициклогексанкарбоновой к-ты (*цис*-VII) с $SOCl_2$ образуются МЭ *транс*-4-хлорциклогексанкарбоновой к-ты (*транс*-VIII) и III в отношении 3 : 4. При нагревании *цис*-VII с PBr_3 образуется 58% МЭ *транс*-4-бромциклогексанкарбоновой к-ты (*транс*-IX) и 16% *транс*-4-бромциклогексанкарбоновой к-ты (*транс*-X). Отмечено, что *транс*-X может образоваться из *транс*-IX или из *цис*-VII. Строение *транс*-IX доказано гидролизом (конц. H_2SO_4 в водн. диоксане) до описанной *транс*-X, т. пл. 170,8—171,4° (из бзл.-пентана); A, т. пл. 191—191,7° (из бзл.-пентана). Гидролиз в тех же условиях *транс*-VIII приводит к *транс*-4-хлорциклогексанкарбоновой к-те, т. пл. 159—159,8° (из бзл.-пентана); A, т. пл. 196,5—196,8° (из бзл.-пентана), строение которой приписано по аналогии с Br-производным. Найдено, что при нагревании *транс*-I и *транс*-VII с $SOCl_2$ перегруппировка не происходит, но образуются соответствующие хлорангидриды. Показано, что нагревание смеси стереоизомерных I (или VII) с $SOCl_2$ (2 часа) может служить для выделения *транс*-I (т. кип. 123—125°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4661) или *транс*-VII (т. пл. 59—60°; A, т. пл. 186—186,4°) и для установления конфигураций. Отмечено, что изученные р-ции являются примерами интрамолекулярного расщепления эфира под действием галоидангидрида к-ты, причем направление р-ции зависит от конфигурации в-ва. Авторы полагают, что и в случае *цис*-изомеров под действием PBr_3 или $SOCl_2$ прежде всего образуется галоидангидрид, который (напр., в случае *цис*-I) в своей диаксиальной форме образует бициклич. оксониевую соль (XI) (см. соединение XI, в след. реф.). XI может: а) отщепить H^+ и перейти в III; б) реагировать с ионом галоида (X^-) по $C_{(3)}$ и перейти в *транс*-II или *транс*-V; в) реагировать с X^- по C-атому CH_3-группы с образованием лактона. Отмечено, что для изученных примеров р-ция *а* протекает легко, так как в промежуточном XI легко осуществляется необходимое для нее копланарное расположение 4 центров. Авторы объясняют при помощи схемы, почему элиминация H^+ происходит от $C_{(4)}$, а не от $C_{(2)}$. Эксперим. данные показывают, что р-ция *в* для изученных примеров вовсе не осуществляется и X^- атакует только по вторичному C-атому (р-ция *б*). Сравнивая свои и литературные данные, авторы приходят к выводу, что р-ция *б* относится к S_N2 типу и ускоряется разрывом 5-членного оксониевого цикла. 0,43 моля *м*-метоксибензойной к-ты в 300 *мл* 95%-ного спирта гидрируют (4 *г* PtO_2; 30 час., 15—20°), причем образуется смесь *цис*- и *транс*-I, выход 40%, т. кип. 140—142°/5 *мм*; и циклогексанкарбоновая к-та, выход 43%, т. кип. 103—104°/5 *мм*. *Цис*-I выделяют кристаллизациями из пентана, содержание в смеси 60%, т. пл. 51—52°. 0,063 моля *цис*-I и 0,13 моля $SOCl_2$ кипятят 2 часа и получают после фракционной перегонки продуктов III, выход 28%, т. кип. 82—83°/26 *мм*, $n^{25}D$ 1,4584 и *транс*-V, выход 51%, т. кип. 117°/22 *мм*, $n^{25}D$ 1,4689. 0,012 моля $SOCl_2$ и 0,063 моля *цис*-I нагревают 0,5 часа при 40°, после удаления $SOCl_2$ добавляют 0,014 моля $C_6H_5NH_2$ в 20 *мл* C_6H_6 и получают A *цис*-I, выход 18%, т. пл. 130,5—131,5° (из бзл.-пентана). Для *транс*-I A (т. пл. 137,6—138,6°) получают, нагревая (2 часа) смесь *цис*- и *транс*-I с $SOCl_2$ и прибавляя затем $C_6H_5NH_2$. Взаимодействием 0,063 моля *цис*-I с 0,055 моля PBr_3 (~100°, 2 часа) получают *транс*-II, т. кип. 129—131°/24 *мм*. *Транс*-V не изменяется при нагревании (2 часа) с $SOCl_2$. 0,3 моля МЭ анисовой к-ты в 50 *мл* абс. спирта гидрируют (3—6 *г* скелетного Ni; 170°, 253 *ат*, 4—6 час.), причем получают МЭ циклогексанкарбоновой к-ты, выход 26%, т. кип. 85—110°/30 *мм*, и смесь МЭ стереоизомерных VII, выход 56%,

т. кип. 122—124°/30 *мм*. 0,17 моля полученной смеси стереоизомеров гидролизуют (0,41 моля KOH в 80 *мл* воды и 30 *мл* CH_3OH; ~100°, 90 мин.) до смеси *цис*- и *транс*-VII, выход 90%, т. кип. 142°/6 *мм*. *Цис*-VII выделяют кристаллизацией из эфира, а затем из *н*-пентана, содержание в смеси 31%, т. пл. 54,6—55,6°; А, т. пл. 123,3—124,3°. При нагревании (~100°, 2,5 часа) 0,044 моля *цис*-VII и 0,12 моля $SOCl_2$ получают III, выход 44%, т. кип. 91°/39 *мм*, и *транс*-VIII, выход 30%, т. кип. 119°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,4670. При нагревании (~100°, 2,5 часа) 0,044 моля *цис*-VII и 0,044 моля PBr_3 получают *транс*-IX, т. кип. 128—130°/18 *мм*, $n^{25}D$ 1,4916, и *транс*-X, т. пл. 169—171° (из бзл.-пентана). Нагреванием метилакрилата и бутадиена (140°, 5 час.) получают 85% III. Исходя из циангидрина циклогексанона через циклогексанкарбонитрил синтезируют смесь циклогексен-1- (XII) и циклогексен-2-карбоновых к-т (XIII). XII и XIII разделяют дробной кристаллизацией из пентана и этерифицируют (CH_2N_2) соответственно до МЭ XII, т. кип. 105°/40 *мм*, $n^{25}D$ 1,4808; и МЭ XIII, т. кип. 94—95°/40 *мм*, $n^{25}D$ 1,4605. Сообщение II см. РЖХим, 1953, 1610. Н. Волькенау

7801. Исследования конфигурации. IV. Перегруппировка метоксициклогексанкарбоновых кислот под действием уксусного ангидрида. Нойс, Уэйнгартен (Studies of configuration. IV. The rearrangement of methoxycyclohexanecarboxylic acids with acetic anhydride. Noyce Donald S., Weingarten Harold I.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3098—3102 (англ.)

Показано, что при нагревании *цис*-3-метоксициклогексанкарбоновой к-ты (*цис*-I) с уксусным ангидридом (II) в присутствии H_2SO_4 образуется метиловый эфир (МЭ) циклогексен-3-карбоновой к-ты (III) и смесь, состоящая из 43% МЭ *транс*-3-ацетоксициклогексанкарбоновой к-ты (*транс*-IV) и 57% МЭ *транс*-4-ацетоксициклогексанкарбоновой к-ты (*транс*-V). Наличие в смеси *транс*-V было доказано гидролизом (KOH в водн. CH_3OH) смеси с последующим выделением *транс*-4-оксициклогексанкарбоновой к-ты (*транс*-VI), т. пл. 147,4—148°; непосредственным выделением *транс*-V. Наличие *транс*-IV и состав смеси доказаны только ИК-анализом (12,22 и 10,15 μ (*транс*-IV); 7,6 μ (*транс*-V)). Смесь не содержит *цис*-изомеров. *Транс*-IV не изменяется при нагревании с II и H_2SO_4. Найдено, что нагревание *цис*-4-метоксициклогексанкарбоновой к-ты (*цис*-VII) с II и H_2SO_4 приводит к III и смеси ~ 95% *транс*-V и 5% *транс*-IV (IV доказан ИК-спектром). Показано, что *транс*-I при нагревании (~100°, 6 час.) с II и H_2SO_4 не претерпевает перегруппировки, но образует циклогексен-3-карбоновую к-ту (VIII), т. кип. 113—116°/5 *мм*, т. пл. 17—18,8°, и ангидрид VIII (IX), т. кип. 128—132°/3 *мм*. Отмечено, что изученные р-ции являются примерами интрамолекулярного расщепления эфира под действием ангидрида к-ты. Направление р-ции зависит от конфигурации реагирующего в-ва. Авторы полагают, что прежде всего образуется смешанный ангидрид (X) из I и CH_3COOH. *Цис*-X в своей диаксиальной форме образует циклич. оксониевый ион (XI) (ср. пред. реф.). XI реагирует по трем направлениям: а) элиминирует H+, образуя III; б) замещает CH_3O— на CH_3COO—, образуя *транс*-IV, и в) образует *транс*-V. Показано, что *транс*-V не может образоваться в результате присоединения CH_3COOH к III, так как III не присоединяет CH_3COOH в условиях опыта, а дейтерированная *цис*-I (*цис*-XII) при нагревании с II и D_2SO_4 образует III и смесь *транс*-IV и -V, не содержащих дейтерия. Авторы, анализируя ряд литературных данных, приходят к выводу, что р-ция *в* сопровождается внутримолекулярным переходом H-атома от $C_{(4)}$ к $C_{(3)}$ и осуществляется в результате согласованного перехода иона XI в циклич. ион (XIII). Переходным состоянием этого процесса является ион (XIV) с двумя мостиками. Раскрытие циклич. иона XIII приводит к *транс*-V. Аналогично смешанные ангидрид *цис*-VII и CH_3COOH (XV) может через XIII и XIV перейти в XI, что и объясняет примесь *транс*-IV в продуктах р-ции *цис*-VII. Изучение модели XIV показало, что структура свободна от напряжения. Рассмотрен также другой механизм образования *транс*-V из *цис*-I, который кажется менее вероятным, так как не объясняет исключительного образования *транс*-изомеров. Нагревают (100°, 6 час.) 0,063 моля *цис*-I, 50 *мл* II и 0,2 *г* H_2SO_4 и получают после фракционирования III, выход 37%, т. кип. 94°/40 *мм*, $n^{25}D$ 1,4570, и смесь *транс*-IV и -V, выход 38%, т. кип. 116—119°/7 *мм*. *Транс*-V выделяют кристаллизациями из *н*-пентана, т. пл. 48—48,5°. Смесь *цис*- и *транс*-3-оксициклогексанкарбоновых к-т (*цис*-XVI, *транс*-XVI) получают восстановлением *м*-$HOC_6H_4COOCH_3$. *Цис*-XVI частично выделяют кристаллизацией из этилацетата, т. пл. 131,6—132°; фенациловый эфир (ФЭ), т. пл. 89,6—90,3°. *Транс*-XVI (т. кип. 140—160°/5 *мм*, т. пл. 118,8—119,6°; ФЭ, 97,7—98,5°) выделяют из фильтрата, предварительно превратив остатки *цис*-XVI нагреванием (170—190°) в лактон, т. кип. 130—140°/20 *мм*. Из *транс*-XVI получают (CH_2N_2) МЭ *транс*-3-оксициклогексанкарбоновой к-ты (*транс*-XVII), т. кип. 115—115,5°/5 *мм*. Из *транс*-XVII синтезируют *транс*-IV. Смесь *цис*- и *транс*-VI получают восстановлением *п*-$HOC_6H_4COOC_2H_5$. Ее нагревают с II и пиридином, подкисляют (pH 2) и фракционируют, получают лактон *цис*-VI, т. кип. 120—140°/15 *мм*, т. пл. 126—128°, и смесь *цис*- и *транс*-4-ацетоксициклогексанкарбоновых к-т (*цис*-XVIII, *транс*-XVIII), т. кип. 140—150°/3 *мм*. Смесь разделяют кристаллизациями из $CHCl_3$-пентана: *транс*-XVIII, т. пл. 137—139°, *цис*-XVIII, т. пл. 81—83°. *Цис*-VI выделяют гидролизом лактона (10%-ный р-р KOH), т. пл. 149,4—150,2°; ФЭ, т. пл. 107—107,4°; *цис*-V (CH_2N_2), т. кип. 110°/5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4521. *Транс*-V получают из *транс*-XVIII (CH_2N_2). При нагревании (~100°, 6 час.) 0,063 моля *цис*-VII с II и H_2SO_4 получают III, выход 37%, и смесь *транс*-IV и -V, выход 37%, т. кип. 115°/5 *мм*. 97%-ную D_2SO_4 получают, перегоняя 0,1135 моля SO_3 в 0,113 моля D_2O, выход 93%. Из 0,126 моля *цис*-I и 0,53 моля D_2O в 50 *мл* толуола получают *цис*-XII, выход 94%, т. кип. 135—140°/3 *мм*, т. пл. 50,6—51,4°. Н. Волькенау

7802. Стереохимия первичного углеродного атома. VI. Реакция оптически деятельного 1-аминобутана-[1-d] с азотистой кислотой. Механизм реакции аминов с азотистой кислотой. Стрейтуисер, Шеффер (Stereochemistry of the primary carbon. VI. The reaction of optically active 1-aminobutane-1-*d* with nitrous acid. Mechanism of the amine-nitrous acid reaction. Streitwieser Andrew, Jr, Schaeffer William D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2888—2893 (англ.)

Изучено взаимодействие оптически активного 1-аминобутана-[1-d] (I) с $NaNO_2$ в р-ре CH_3COOH. Оказалось, что образующийся 1-бутил-[1-d]-ацетат (II) рацемизован лишь на 31 ± 7%, а 69 ± 7% имеют конфигурацию, противоположную I. При этом, кроме II, образуется *втор*-бутилацетат (отношение I : II = 2 : 1), олефины и 4—8% бутилнитритов. Таким образом, превращение промежуточного диазониевого иона $CH_3CH_2CHDN_2^+$ в продукты р-ции происходит главным обра-

зом по механизму S_N2. Промежуточное образование иона карбония $CH_3CH_2CH_2CHD^+$ или $CH_3CH_2CH^+CH_2D$ (механизм S_N1). не является главным процессом в изучаемой р-ции, как это считалось ранее. Изучение масс-спектров бутиловых спиртов, полученных при восстановлении $LiAlH_4$ смеси ацетатов, образовавшихся при р-ции 1-аминобутана-[1,1-d_2] с $NaNO_2$ в CH_3COOH, показало, что во время р-ции «этильная перегруппировка» с образованием $CH_3CH_2CD_2CH_2OH$ не происходит. Изучение масс-спектров позволило установить также, что образование диазоалканов не может служить причиной рацемизации, так как диазоалканы образуются в кол-ве не более 1%. Сравнивая р-цию аминов с HNO_2 с сольволизом алкилсульфонатов (III) и алкилгалогенидов (IV), авторы приходят к выводу, что переходное состояние при разложении алкилдиазониевых солей (энергия активации ~3—5 *ккал/моль*) гораздо ближе исходному соединению, чем переходное состояние при сольволизе III (энергия активации 30 *ккал/моль*) или IV. При сольволизе III или IV энергия активации перегруппировки первичного радикала во вторичный значительно больше энергии активации «нормального» сольволиза, в случае же р-ции аминов с HNO_2 эта разница мала. Поэтому кол-во продукта перегруппировки составляет в первом случае (при ~20°) 0,02%, а во втором 16%. Малая разница энергий активации приводит к тому, что при р-ции различных аминов с HNO_2 могут конкурировать более или менее успешно ряд различных р-ций. Авторы обсуждают вероятность протекания р-ции в том или ином направлении в зависимости от нуклеофильности атакующего реагента, устойчивости образующегося при перегруппировке иона карбония, а также строения диазониевого иона. В частности при рассмотрении различных конформаций диазониевых ионов разного строения удалось найти удовлетворительное объяснение причин образования различных по составу смесей олефинов. 2-бутанол-[1-d], полученный при восстановлении 1,2-эпоксибутана $LiAlD_4$ (выход 78%), ацетилированием CH_3COCl в пиридине был превращен в 2-бутил-[1-d]-ацетат. Сообщ. V см. РЖХим, 1957, 60434. Р. К

7803. Стереохимия первичного углеродного атома. VII. Разложение N-(1-бутил-1-d)-N-нитрозоацетамида. Стрейтуисер, Шеффер (Stereochemistry of the primary carbon. VII. The decomposition of N-(1-butyl-1-d)-N-nitrosoacetamide. Shreitwieser A., Jr, Schaeffer W. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2893—2897 (англ.)

При термич. (80°) разложении оптически деятельного N-(1-бутил-1-d)-N-нитрозоацетамида (I) в р-ре циклогексана получается оптически недеятельная смесь, состоящая из 22% *н*-бутилацетата (II), 56% 1-бутил-1-d-ацетата (III) и 22% 1-бутил-1,1-d_2-ацетата (IV). Для объяснения этих результатов авторы предлагают механизм р-ции. I превращается сначала в диазоэфир типа (V) (схема *А*), который превращается в диазоалкан типа (VI) (схема *Б*). VI при взаимодей-

А) RCHN—COR″ / R′ N=O → RCHN COR″ / R′ N—O V; Б) N̈=N—O / RR′C—H O=C—R″ → N⁺=N⁻ / CRR′ VI + COOH / R″

ствии с R″COOH дает сложный эфир по схеме VI + + R″COOH → R″COOCHRR′ + N_2. Этот механизм удовлетворительно объясняет, с одной стороны, потерю оптич. активности и миграцию дейтерия и, с другой стороны, отсутствие продуктов перегруппировки. Подтверждением справедливости предложенного механизма является то, что при разложении N-(*н*-бутил)-N-нитрозоацетамида (VII) в р-ре циклогексана в присутствии CH_3COOD (1,8 *экв*) получается III (26%), а также то, что при разложении VII в циклогексане в присутствии C_6H_5COONa, кроме II, получается еще *н*-бутилбензоат. При разложении в гексиловом эфире (80°, 24 часа) эквимолекулярной смеси VII и N-этил-N-нитрозопропионамида получается смесь всех 4 возможных эфиров, что также говорит в пользу предложенного механизма р-ции. Однако, принимая во внимание описанные ранее случаи сохранения конфигурации при термич. разложении некоторых вторичных N-алкил-N-нитрозоамидов (РЖХим, 1956, 74790), авторы считают, что, кроме схемы *Б*, возможно протекание р-ции и по другим механизмам, в частности с участием ионных пар: RN = NOCOR′ → [R⁺... ⁻OCOR′] + N_2 → ROCOR′ + N_2. Анализ смесей эфиров II, III, IV и других проводился с помощью ИК-спектров. Р. Кудрявцев

7804. Сольволиз метиловых эфиров 3-тозилоксициклогексанкарбоновых кислот. Нойс, Уэйнгартен (The solvolysis of the methyl 3-tosyloxycyclohexanecarboxylates. Noyce Donald S., Weingarten H. I.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3103—3104 (англ.)

Измерена скорость сольволиза метиловых эфиров *цис-* и *транс*-3-тозилоксициклогексанкарбоновой к-ты (I и II) в CH_3COOH при 75° и в HCOOH при 40°. При ацетолизе I образуется метиловый эфир *транс*-3-ацетоксициклогексанкарбоновой к-ты и смесь метиловых эфиров 3- и 2-циклогексен-1-карбоновой к-ты (III и IV), а при ацетолизе II — метиловый эфир *цис*-3-ацетоксициклогексанкарбоновой к-ты и также смесь III и IV. Полученные данные указывают на отсутствие при этих р-циях *транс*-аннулярного взаимодействия. Для синтеза I 1 *г* *цис*-3-оксициклогексанкарбоновой к-ты (V) действием CH_2N_2 переведен в метиловый эфир, который обработан *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (1,3 *г*) в пиридине (10 *мл*). Выход I 1 *г*, т. пл. 86,2—86,5° (испр.; из пентана). Аналогично из *транс*-3-оксициклогексанкарбоновой к-ты (VI) синтезирован II, т. пл. 90,0—90,5° (испр.). I и II могут быть получены также фракционной кристаллизацией, если исходным материалом для синтеза служит смесь изомерных метиловых эфиров V и VI. Г. Балуева

7805. Влияние замещения дейтерием на скорости органических реакций. V. Гидролиз α-дейтерокеталей. Шайнер, Кросс (The effects of deuterium substitution on the rates of organic reactions. V. Hydrolysis of α-deutero ketals. Shiner V. J., Jr, Cross Sally), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3599—3602 (англ.)

С целью исследования влияния замещения дейтерием в α-положении на скорость р-ции, дилатометрич. методом изучен гидролиз кеталей ацетона, метилэтилкетона, метилизопропилкетона, феноксиацетона (I—IV) и их дейтерированных аналогов в смеси диоксан-вода, 9 : 1 (А) и 1 : 1 (Б) при 25°. Получены следующие значения отношения констант скорости гидролиза, k_H / k_D (первая цифра — в р-рителе А, вторая — в Б): I, 1,12, 1,10; II, 1,15, 1,10; III, 1,11, —; IV, 1,25, —. Величина изотопного эффекта возрастает в ряду дейтерированных групп: метил < этил < изопропил < < феноксиметил (изменение энергии активации 14, 30, 51 и 57 *кал* на D-атом) и зависит от природы р-рителя. Полученные результаты противоречат допущению, что энергия сверхсопряжения связи С—Н не зависит от характера других заместителей при С (РЖХим, 1956, 71564). Дейтерированные кетоны, полученные обменной р-цией кетонов с D_2O в присутствии щелочи, были переведены в кетали по описанному методу (Carswell H. E., Adkins H., J. Amer. Chem. Soc., 1928, 50, 236) в присутствии C_2H_5OD. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 65987. Г. Балуева

7806. Выделение и свойства спиро[2,5]октадиен-1,4-она-3. Бэрд, Уинстейн (Isolation and behavior of spiro[2,5]octa-1,4-diene-3-one. Baird R., Win-

stein S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4238—4240 (англ.)

Подтверждены прежние спектроскопич. данные (РЖХим, 1957, 51112) о том, что при сольволизе 1-бром-2-*п*-оксифенилэтана (I) р-ция протекает через промежуточное образование спиро[2,5]октадиен-1,4-она-3 (II). При пропускании эфирного р-ра I через колонку со щел. Al_2O_3 выделен II, т. пл. 43—46°. При восстановлении II ($LiAlH_4$ или H_2 над PtO_2) получается с хорошим выходом *п*-этилфенол. II легко вступает в р-ции с раскрытием цикла с различными реагентами в щел., нейтр. и кислой среде. В кислой среде р-ция протекает особенно легко, по-видимому, через проме-

I $\xrightarrow{HBr}$ II $\xrightarrow{H^+}$ III $\xrightarrow{X^-}$ $HO-C_6H_4-(CH_2)_2X$

жуточный ион (III). В кристаллич. виде II сохраняется ⩽ 20—30 мин. и при стоянии (или при нагревании) превращается в полимер с т. пл. 160—200°. Приведены данные УФ- и ИК-спектров II. Р. Кудрявцев

7807. Роль соседних групп в реакциях замещения. XXII. Конкуренция между участием групп *о*-CH_3O-5- и арил$_1$-3 при сольволизе *о*-метоксинеофилтолуолсульфоната. Хек, Корс, Грунвальд, Уинстейн (The role of neighboring groups in replacement reactions. XXII. Competition between o-MeO-5 and Ar$_1$-3 participation in solvolysis of o-methoxyneophyl toluenesulfonate. Heck R., Corse J., Grunwald E., Winstein S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3278—3284 (англ.)

Измерена скорость сольволиза *о*-метоксинеофил-*п*-толуолсульфоната (I) в C_2H_5OH, CH_3COOH и $HCOOH$. Изменение соотношения продуктов р-ции в зависимости от р-рителя (выделены 3,3-диметил-4,5-бензогидрофуран, *о*-анизил-2-метил-1-пропан, 1,1-диметил-2-*о*-анизилэтанол (II) и *о*-метоксинеофиловый спирт) указывает на возможность осуществления первой стадии р-ции — ионизации — двумя путями: с участием группы *о*-CH_3O-5 (р-ция *А*) или же арильной группы

$R = п\text{-}SO_2C_6H_4CH_3$

(р-ция *Б*). Из найденных констант скорости сольволиза (k) и выходов продуктов р-ции вычислено соотношение $k_А/k_Б$, равное 0,35 для HCOOH (25°) и 3,4 для CH_3COOH (75°). Для синтеза I к смеси 1226 *мл* конц. H_2SO_4 и 774 *мл* воды добавляли при 70° 162 *г* анизола и 166 *г* металлилхлорида, продолжали нагревание (70—80°) 2 часа, охлаждали и экстрагировали петр. эфиром. При этом получена смесь *о*- и *п*-метоксинеофилхлоридов, т. кип. 91—100°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5268; из 76 *г* этой смеси было приготовлено Mg-производное и окислено током сухого O_2 в смесь метоксинеофиловых спиртов (выход 29,5 *г*, т. кип. 93—98°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5291), которая обычным путем переведена в толуолсульфонаты. Разделить смесь спиртов переводом в *п*-нитробензоаты не удалось. Выход I 27 *г*, т. пл. 67—69° (из CCl_4 + петр. эф.). Если вместо O_2 пропускать ток сухой CO_2, то образуется смесь *о*- и *п*-анизилизовалериановых к-т (III и IV), из которой в чистом виде выделена III, т. пл. 70,5—71° (из петр. эф.). Чистая IV была получена независимым синтезом из метилового эфира β-(*п*-оксифенил)-изовалериановой к-ты; т. пл. 90—91° (из петр. эф.). Диазометанированием *о*-метоксифенилуксусной к-ты с CH_2N_2 получен ее метиловый эфир (V), т. кип. 94—98°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5160. 10 *г* V медленно добавляют к смеси 16 *г* CH_3J и 3 *г* Mg в 100 *мл* эфира, через 30 мин. добавляют насыщ. р-р NH_4Cl и из эфирного слоя выделяют II, выход 9,7 *г*, т. кип. 87—89°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5174; *п*-нитробензоат, т. пл. 77,5—78,5° (эф. + пентан). Сообщение XXI см. РЖХим, 1957, 51111. Г. Балуева

7808. Исследование углеродных циклов. Сообщение 71. О неклассическом течении реакций замещения и элиминирования для циклов средних размеров. Сольволиз циклодецил *п*-толуолсульфоната в безводной ледяной уксусной кислоте. Урех, Прелог (Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. 71. Mitteilung. Über den nichtklassischen Verlauf der Substitutions- und Eliminationsreaktionen bei mittleren Ringverbindungen. Solvolyse des Cyclodecyl-*p*-toluolsufonates in wasserfreier Essigsäure. Urech H. J., Prelog V.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 2, 477—487 (нем.)

Исследованием радиоактивности продуктов превращения *цис*- и *транс*-циклодеценов, полученных при сольволизе циклодеканол-[1,2-C_2^{14}]-*п*-толуолсульфоната (I) в безводн. CH_3COOH, установлено, что р-ция в основном протекает как трансаннулярная 1,5- или 1,6-перегруппировка. Смесь продуктов р-ции была обработана избытком OsO_4, выделенные при этом стереоизомерные циклодекандиолы-1,2 были окислены в себациновые к-ты, которые в свою очередь были переведены в 1,4-диаминобутаны. Последние были окислены $KMnO_4$ в янтарные к-ты и их Ва-соли были декарбоксилированы. Измерение активности всех полученных в-в дает возможность определить распределение радиоактивности по всем парам углеродных атомов и тем самым сделать вывод о направлении р-ции. Для синтеза I восстановлением 2-оксициклодеканона-1-[1,2-C_2^{14}] с Zn и HCl (к-та) был получен циклодеканон-[1,2-C_2^{14}] (II). 1,055 *г* II было очищено переводом в семикарбазон [выход 1,240 *г*, т. пл. 198—200 (из CH_3OH, испр.)]. Последний в 1 *т* водяного пара был разложен с помощью фталевого ангидрида (6 *г*) и дал 0,9 *г* бесцветного масла, которое в р-ре абс. эфира (10 *мл*) добавляли по каплям к р-ру $LiAlH_4$ (0,4 *г*) в 50 *мл* абс. эфира и кипятили 0,5 часа. Выход циклодеканола-[1,2-C_2^{14}] (III) 0,888 *г*, т. пл. 41—41,5 (испр.). III переводят в I обработкой *п*-толуолсульфохлоридом. Сообщение 70 см. РЖХим, 1958, 7881. Г. Балуева

7809. Исследование углеродных циклов. Сообщение 72. О каталитической дегидроциклизации *цис*-циклотетрадецена. Прелог, Поляк (Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. 72. Mitt. Über die katalytische Dehydrocyclisierung des *cis*-Cyclotetradecens. Prelog V., Polyák S.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 3, 816—830 (нем.)

С целью выяснения механизма р-ции изучена дегидроциклизации (ДГЦ) *цис*-циклотетрадецена-1,2-C_2^{14} (I C_2^{14}) в газовой фазе при 400—500° на 5% Pd/C, приводящая к образованию радиоактивных фенантрена-C^{14} (II) и антрацена-C^{14} (III), которые разделяют хроматографированием на Al_2O_3. Изучение продуктов расщепления II и III, полученных в тех же условиях, но в отсутствие катализатора, показало, что в I не имеет места термич. миграция водорода. Так как в продуктах окислительного расщепления II и III радиоактивность распределена равномерно на все атомы углерода, авторы не могли сделать вывод о механизме ДГЦ. Описан синтез I и I-C_2^{14}. К Na-малоновому эфиру [из 324 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$, 38,5 *г* Na и 500 *мл* абс. спирта] прибавляют при охлаждении порциями 203 *г* 1,10-дибромдекана (IV), нагревают 24 часа, кипятят 5 час. с избытком NaOH, добавляют избыток HCl, извлекают эфиром, эфир отгоняют, остаток нагревают 2 часа при 180° и этерифицируют (6 час., 600 *мл* абс. CH_3OH, 60 *мл* H_2SO_4), выход диметилового эфира тетрадекандиовой-1,14 к-ты (V) 73%, т. кип. 165—167°/0,5 *мм*, т. пл. 40—41° (испр.). Из 130 *г* V получают (Prelog V. и др., Helv. Chim. Acta, 1952, 35, 1598) 2-оксициклотетрадеканон-1

(VI), выход 78%, т. кип. 125—130°/0,01 *мм*. 56 *г* **VI** в 300 *мл* CH_3COOH и 300 *мл* воды кипятят с 104,5 *г* $(CH_3COO)_2Cu$ 3 часа, разбавляют водой, экстрагируют петр. эфиром, выход циклотетрадекандиона-1,2 (**VII**) 77%, т. кип. 93—94°/0,01 *мм*; *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 295°. **VII** смешивают с двойным кол-вом N_2H_4, нагревают в запаянной трубке ~16 час. при 100°, выход *бис*-гидразона **VII** (**VIII**) 84%, т. пл. 94—96° (испр.; из бзл.-петр. эф.). К кипящей суспензии 8 *г* порошка KOH, 25 *г* HgO и 25 *г* безводн. Na_2SO_4 в 200 *мл* абс. толуола при перемешивании добавляют 8,29 *г* **VIII**, кипятят 1,5 часа с отгонкой воды, смесь фильтруют, из осадка хроматографированием на Al_2O_3 выделяют циклотетрадецин (**IX**), выход 47—73%, т. кип. 132—135°/11 *мм*. **IX** гидрируют в абс. CH_3OH с половинным кол-вом по весу катализатора (Lindlar H., Helv. chim. acta, 1952, 35, 446), петр. эфиром извлекают **I**, т. кип. 136—138°/13 *мм*, т. пл. 28°. **I** гидрированием над PtO_2 в CH_3COOH превращают в циклотетрадекан (**X**), т. пл. 54° (из CH_3OH). 258 *мг* **I** в 10 *мл* эфира смешивают с 338 *мг* OsO_4 в 15 *мл* эфира и через 16 час. осадок отфильтровывают, промывают эфиром и омыляют действием 1,2 *г* KOH и 1,2 *г* маннита в 200 *мл* воды и 50 *мл* CH_2Cl_2, получают *цис*-циклотетрадекандиол-1,2, *цис*-(**XI**), т. пл. 129° (из эф.-петр. эф.). 857 *мг* **I** с избытком свежеприготовленного титрованного эфирного р-ра мононадфталевой к-ты (10 дней, 3°, экстракция эфиром, хроматографирование на Al_2O_3) дают *транс*-**XI**, т. пл. 100—101° (из ацетона-петр. эф.). Реактив Гриньяра (из 30 *г* **IV** и 7,3 *г* Mg-стружек в 150 *мл* абс. эфира) в три порции приливают к 9 *г* сухого $(CH_2O)_n$ в 200 *мл* абс. эфира, кипятят 18 час., разлагают разб. H_2SO_4, водн. слой экстрагируют эфиром, выход 1,12-диоксидодекана (**XII**) 38%, т. кип. 120—128°/0,2 *мм*. Через 24,2 *г* **XII** при 130—140° пропускают 1,5 часа сухой HBr (получают из 160 *г* Br_2 и 130 *г* тетралина), выход 1,12-дибромдодекана (**XIII**) 60%, т. кип. 115—119°/0,08 *мм*, т. пл. ~30°. Спирт. р-р $KC^{14}N$ (из 400 *мг* $BaC^{14}O_3$) с радиоактивностью (*a*) ~2 *мкюри* прибавляют к теоретич. кол-ву **XIII**, продукт р-ции омыляют спирт. KOH, извлекают эфиром, экстракт обрабатывают CH_2N_2, полученный $V\text{-}C^{14}$ разбавляют 4,177 *г* неактивного **V** и конденсируют с Na в ксилоле (РЖХим, 1956, 77970) с образованием $VI\text{-}C_2^{14}$, который переводят в $I\text{-}C_2^{14}$ так же, как **VI** в **I**. $I\text{-}C_2^{14}$ гидрированием переводят в циклотетрадекан-1,2-C_2^{14} (**XIV**), *a* $4{,}16 \cdot 10^5$ имп/мин/ммоль. ДГЦ проводят в ранее описанной аппаратуре (РЖХим, 1955, 49003; 1956, 19194) над 5%-ной Pd/C (катализатор активируют 3 дня при 350° с декалином). 3,007 *г* $I\text{-}C_2^{14}$ пропускают 3 дня в 3 *мл* C_6H_6 в токе N_2 в условиях реакции ДГЦ, извлекают смесью C_6H_6-гексан и после испарения р-рителя хроматографируют на Al_2O_3, выход **II** и **III** ~34%; **II**, *a* $4{,}070 \cdot 10^5$ имп/мин/ммоль; **III**, *a* $4{,}0 \cdot 10^5$ имп/мин/ммоль; 35% исходной активности остается на катализаторе. Т-ры пл. исправлены. Даны кривые ИК-спектров **I**, **X**, *цис*- и *транс*-**XI**. Т. Ш.

7810. Гидролиз амидов и подобных им соединений. Часть III. Имид метилового эфира бензойной кислоты в водных кислотах. Эдуард, Микок (Hydrolysis of amides and related compounds. Part III. Methyl benzimidate in aqueous acids. Edward J. T., Meacock S. C. R.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2009—2012 (англ.)

Измерена кинетика гидролиза имида метилового эфира бензойной к-ты (I) в водн. р-рах HCl и H_2SO_4 различной конц-ии. При pH ~3 весь I находится в протонированной форме $C_6H_5C(OCH_3)=N^+H_2$, с дальнейшим повышением кислотности р-ра скорость гидролиза I падает. Механизм гидролиза I аналогичен механизму гидролиза бензамидов (см. часть II, РЖХим, 1958, 1163). Г. Балуева

7811. Некоторые аспекты механизма реакции ангидридов с нуклеофильными агентами. Денни, Гринбаум (Some mechanistic aspects of the reaction of anhydrides with nucelophiles. Denney Donald B., Greenbaum Michael A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 14, 3701-3705 (англ.)

Исследована р-ция $C_6H_5CO^{18}OCOC_6H_5$ (I) с NH_3, $C_6H_5NH_2$ (II), циклогексиламином (III) и циклогексиламином-N-d_2 (IV) в различных р-рителях. Критерием, позволяющим судить о механизме р-ции, служил % усреднения O^{18} в продуктах р-ции — амидах. Предло-

$$(RC{=}O^{18})(RC{=}O)O + {:}NHXY \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \left[\begin{array}{l} RC(=O)OC(-\bar{O}^{18})(\overset{+}{N}HXY)R \\ RC(=O^{18})OC(-\bar{O})(\overset{+}{N}HXY)R \end{array}\right] V \rightleftarrows$$

$$\underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} \left[\begin{array}{l} RC(=O)_2^- + RC(=O^{18})\overset{+}{N}HXY \\ RC(=O^{18/2})_2^- + RC(=O)\overset{+}{N}HXY \end{array}\right] VI \xrightarrow[B:]{k_3}$$

$$\rightarrow RC(=O^{18/x})NXY + RCOO^- + BH^+$$

жена схема р-ции (где B: — основание). При р-ции I с NH_3 при —33° усреднения O^{18} не происходит, следовательно, р-ция идет необратимо, однако при —78° скорость диффузии сильно ассоциированных молекул NH_3 столь мала, что становится сравнимой с k_{-2} и усреднение происходит на 100%. При р-ции I с II в эфире усреднение O^{18} происходит на 100%, что объясняется обратимым превращением I в (V) и (VI). При проведении р-ции I со II в р-ре ацетон + вода (1 : 2), в $C_6H_5N(CH_3)_2$ (VII) и в CH_3OH усреднение O^{18} происходит соответственно на 23, 62 и 100%. Вода и VII, являясь основаниями, увеличивают k_3 и, следовательно, препятствуют обратимому превращению V ⇄ VI и тем самым уменьшают усреднение O^{18}. Уменьшение k_3 дает противоположный эффект. Так, при р-ции I с III и IV в VII % усреднения соответственно равен 62 и 100. При р-ции *n*-$O_2NC_6H_4CO^{18}OCOC_6H_5$ (VIII) с II в эфире усреднение происходит на 74%, а не на 100%, как это было в случае I. Это объясняется тем, что *n*-NO_2-группа в VIII способствует преимущественной нуклеофильной атаке на карбонил, соседний с *n*-$O_2NC_6H_4$-группой, что препятствует усреднению O^{18}. Влияние диэлектрич. постоянной р-рителя авторам проверить не удалось, так как при р-ции I со II в эфире, CH_3CN и $HCON(CH_3)_2$ во всех случаях усреднение происходит на 100%. I был синтезирован различными методами: из $C_6H_5CO^{18}Cl$ и C_6H_5COONa (выход 55%), из $C_6H_5CO^{18}Cl$ и C_6H_5COOAg (выход 68%), из C_6H_5COCl и бензойной к-ты-O^{18} (выход 86%). IV приготовлен из III обменом с D_2O. Р. К.

7812. Механизм сольволиза углерод—углеродной связи в α-нитрокарбонильных соединениях. Залукаев Л. П., Изв. АН ЛатвССР, 1957, № 5, 97—105

Процесс превращения α-нитро-α-фенилацетофенон-*o*-карбоновой к-ты (I) строения (Ia) или (Iб) во фталевый ангидрид (II) и фенилнитрометан (III) автор рассматривает как внутримолекулярный ацидолиз, протекающий по схеме, аналогичной предложенной Шемякиным для гидролиза углерод—углеродной связи. При взаимодействии нитродибензоилметана

o-$C_6H_4(C(=O)R)(COOH)$ (Iа) → [циклический: C_6H_4—C(OH)R—O—CO] (Iб) $\xrightarrow{-H^+}$ [циклический: C_6H_4—C(O^-)R—O—CO] →

→ II + $C_6H_5C^-HNO_2$ (*A*) : $A \xrightarrow{H^+}$ III : где $R = CH(NO_2)C_6H_5$

с CH_3COOH в присутствии CH_3COONa образуется α-нитроацетофенон (IV), превращающийся далее в C_6H_5COOH и CH_3NO_2. В присутствии $(CH_3COO)_2Zn$ р-ция не идет дальше образования IV. Автор считает, что здесь имеет место зависимость течения р-ции от

характера катиона, что согласуется со схемой Шемякина. Взаимодействие 2-нитро-2-фенилиндандиона-1,3 (V) со спиртом (напр., с CH_3OH) в пиридине приводит к образованию соответствующего эфира α-нитро-α-ацетофенон-*о*-карбоновой к-ты. В отсутствие пиридина р-ция с CH_3OH за 8 час. не идет. Автор считает, что V присоединяет CH_3OH к карбонилу, образуя прототропную систему, которая затем претерпевает разрыв С—С-связи, аналогично механизму, приведенному выше для I. Легкость отщепления H^+ при сольволизе α-нитрокарбонильных соединений объясняется тем, что р-ция протекает с участием шестичленных переходных комплексов. Р. Кудрявцев

7813. **Кинетика и механизм галоидного замещения в ароматических соединениях. Часть V. Парциальные факторы скорости для катализированного кислотой бромирования дифенила бромноватистой кислотой. Де-ла-Мар, Хассан** (The kinetics and mechanisme of aromatic halogen substitution. Part V. Partial rate factors for the acid-catalysed bromination of diphenyl by hypobromous acid. De la Mare P. B. D., Hassan M.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3004—3011 (англ.)

При р-ции дифенила (I) с HOBr в 50%-ном водн. диоксане при 25° образуется 56,8% орто-, 1,5% мета- и 41,7% пара-изомера. Скорость суммарной р-ции равна k[HOBr][ArH][H+]. Бромирование в мета-положении I затруднено ($^1/_2k$ дифенил / k бензол = 0,28), пара-замещение идет со значительной легкостью (kдифенил/kбензол = 15,6). По мнению авторов, электрофильное замещение в орто-положении I идет через образование активного комплекса с копланарным расположением фенильных колец. С этой точки зрения понятна легкость нитрования I в орто-положении ($^1/_2k$орто/kпара = 1,7). Выход орто-изомера при бромировании I является относительно низким: $^1/_2k$орто/kпара = 0,68. Это может быть вызвано уменьшением энтропии активации, электростатич. отталкиванием иона бромония от незамещаемого водорода в орто-положении I или нарушением копланарности колец. Выходы изомеров бромдифенила определяются методом разбавления с применением Br^{82}. При нитровании 3-бромдифенила получен 5-бром-2,2′,4,4′-тетранитродифенил, т. пл. 160—161° (из ацетона-сп.). Часть IV см. РЖХим, 1957, 71477. А. Савицкий

7814. **Реакции нуклеофильного замещения в ароматических системах. Часть VI. Влияние в ароматической системе алкильных групп ядра. Кинетика реакций хлординитротолуолов и родственных соединений с пиперидином, анилином и этоксидными ионами в этаноле и с метоксидными ионами в метаноле. Кейпон, Чапман** (Nucleophilic desplacement reactions in aromatic systems. Part VI. Influence of nuclear alkyl groups in the aromatic system. Kinetics of the reactions of chlorodinitrotoluenes and related compounds with piperidine, aniline, and ethoxide ions in ethanol, and with methoxide ions in methanol. Capon B., Chapman N. B.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 600—609 (англ.)

С целью выяснения влияния алкильных групп в орто- и мета-положениях к месту нуклеофильного замещения хлора в ароматич. системах изучена кинетика р-ции с анилином (I) — 3-хлор-2,6-динитротолуола (II), 2-хлор-3,5-динитротолуола (III), 5-хлор-2,4-динитротолуола (IV); с пиперидином (V) — 1-хлор-2,4-динитробензола (VI), II, III, IV, 1-*трет*-бутил-5-хлор-2,4-динитробензола (VII), 4-*трет*-бутил-6-хлорпиримидина (VIII), 3-хлор-4-нитротолуола (IX), 1-*трет*-бутил-3-хлор-4-нитробензола (X), 5-хлор-2-нитротолуола (XI); с метоксидным ионом (XII) — II, IV, IX, XI; с этоксидным ионом (XIII) — II, III. Для выяснения стерич. эффекта орто-заместителей на сопряжение нитрогрупп с бензольным кольцом получены УФ-спектры названных хлорнитросоединений и *м*-динитробензола, 2,4-динитротолуола, 1-*трет*-бутил-2,4-динитробензола, 1-хлор-2,6-динитробензола и *n*-хлорнитробензола. На основании р-ций хлорпроизводных с V сделано заключение, что индуктивный эффект превалирует над эффектом гиперконъюгации при *мета*-положении алкильной группы к месту замещения. Метильные группы в орто-положении проявляют первичный стерич. эффект, выражающийся кинетически в увеличении энергии активации (E) на 4000—1400 *кал/моль*. Метильная или *трет*-бутильная группа в мета-положении к месту замещения и орто к активирующей нитрогруппе могут оказать вторичный стерич. эффект, как это следует особенно из р-ций II, при которых E на 4200 *кал/моль* больше для V и на 3100 для XII, чем при р-ции с VI. Для IV относительная скорость р-ции по отношению к VI равняется 0,5 с I при 50° и 0,3 с V при 40°. Применяя приближенный метод Брауде и Зондхеймера (РЖХим, 1957, 73677), рассчитан угол (Θ) между плоскостью кольца и нитрогруппой в основном состоянии для o-$C_6H_4(NO_2)X$, где X = CH_3 (55°), *изо*-C_3H_7 (60°), *трет*-C_4H_9 (XIV) (90°), F (34°), Cl (69°), Br (74°), J (81°). Хотя K — полоса поглощения, характерная для сопряженной системы нитрогруппы и кольца, отсутствует в спектре XIV (Brown, Regan, I. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 1032), *трет*-бутильная группа в IV имеет меньший эффект, чем удаление самой нитрогруппы. Это объясняется малым кол-вом молекул в основном состоянии с требуемой для возбуждения конфигурацией, в то время как при хим. р-ции имеется достаточное время для принятия копланарной структуры в переходном состоянии и увеличение E зависит от разности энергий сжатия начального и переходного состояний. Таким образом, можно ожидать в общем бо́льшего влияния второго стерич. эффекта на поглощение света, чем на скорость р-ции. Найдено значение 10^4k (*л/моль/сек*), E (*кал/моль*) и $lg_{10}A$ для р-ции с V в спирте (при 30°): VI 309, 10 700, 6,2; IV 86,7, 11600, 6,3; II 0,391, 14 900, 6,3; III 1,32, 14 500, 6,6; VII 5,85, 13 000, 6,2; VIII 8,33, 11 000, 4,9; XI (при 130°) 0,296 22 900, 7,7; IX (при 90°) 0,303, 17 800, 6,2; X (при 90°) 0,228, 18 000, 6,2; для р-ции с XII (при 30°): IV 116, 17 700, 10,8; II 1,68, 20 500, 11,0; XI (при 90°) 1,34, 24 500, 10,9; IX (при 90°) 1,20, 24 700, 10,9; с I: 0,482, 11 100, 3,5; II 0,0728, 12 600, 3,6; 10^4k для р-ции с XIII (при 20°) II 1,02; III 26,5. 4-*трет*-бутил-2-хлоранилин (XV) получен действием $NaClO_3$ на р-р *n*-ацетамидо-*трет*-бутилбензола в смеси CH_3COOH и HCl (выход 66%, т. кип. 134—143°/15 *мм*); ацетильное производное, т. пл. 150,5—153° (из водн. р-ра CH_3OH). Путем диазотирования XV и последующего дезаминирования получают *м*-*трет*-бутилхлорбензол, выход 71%, т. кип. 90—95/15 *мм*. Нитрование последнего дает VII, выход 30%, т. пл. 94,5—95°. Из 4-нитроацето-*м*-толуидина после гидролиза (HCl), диазотирования и обработки CuCl в HCl образован IX, т. пл. 25—26° (из петр. эф.). XI получен из 6-нитроацето-*м*-толуидина, т. пл. 24—24,5°, т. кип. 130—135°/20 *мм*. X получен обработкой CuCl диазониевого соединения, приготовленного из 3-ацетамида-1-*трет*-бутил-4-нитробензола т. кип. 90—95°/0,015 *мм*, $n^{18}D$ 1,5442. Конденсацией этилового эфира 3,3-диметил-2-кетобутан-1-карбоновой к-ты с тиомочевиной получают 6-*трет*-бутил-2-тиоурацил, выход 97%, т. пл. 217,5—218,5°. Нагреванием полученного продукта с $POCl_3$ получают VIII, выход 53%, т. пл. 38,5—39,0°. Из р-ров, взятых для кинетич. опытов, выделены новые соединения: 2,6-динитро-3-пиперидинотолуол, светло-желтые иглы, из спирта, т. пл. 55—55,6°; 3,5-динитро-2-пиперидинотолуол, оранжевые иглы, т. пл. 88—89° (из CH_3OH); 1-*трет*-бутил-

2,4-динитро-5-пиперидинобензол, т. пл. 128—129° (из CH_3OH); 4-*трет*-бутил-6-пиперидинпиримидин, бесцветные иглы, т. пл. 71—72° (из CH_3OH); 4-нитро-3-пиперидинотолуол, т. пл. 34—35° (из CH_3OH при —78°); 1-*трет*-бутил-4-нитро-3-пиперидинобензол, т. пл. 46—46,5° (из CH_3OH при —78°); 3-метокси-2,6-динитротолуол, т. пл. 116—117° (из CH_3OH). Часть V см. РЖХим, 1957, 15208. Г. Пек

7815. **Алкилирование (±)-1-фенилпропантиола-2 ди- и триарилметанолами. Аркус, Холгартен** (The alkylation of (±)-1-phenylpropane-2-thiol by di- and tri-arylmethanols. Arcus C. L., Hallgarten P. A.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3309—3310 (англ.)

Изучалась стереонаправленность р-ции (±)-1-фенилпропантиола-2 (I) с различными арилметанолами в присутствии HCOOH. Р-ция протекает по схеме: $CRR'R''OH + HCOOH \rightarrow CRR'R''OH_2^+ \rightarrow {}^+CRR'R'' \xrightarrow{I} CH_2(C_6H_5)CH(CH_3)SCRR'R''$. Хотя карбониевый ион плоский, переходное состояние асимметрично и можно было ожидать различия в скорости образования диастереоизомерных сульфидов. Однако, оказалось что третья стадия р-ции не обладает заметной дисимметрией, образуя одинаковые кол-ва диастереоизомеров. 3,2 *г* $(C_6H_5)_3COH$ и 1,75 *г* I в 10 *мл* 90%-ной HCOOH нагревают 45 мин. и выливают в ледяную воду, получают (±)-α-метилфенетилтрифенилметилсульфид, выход 1,1 *г*, т. пл. 118—118,5° (из сп.) и $(C_6H_5)_3CH$, выход 0,7 *г*. Аналогично из 1,75 *г* I и 1,22 *г* $(C_6H_5)_2CHOH$ получают 1,1 *г* сульфида с т. пл. 33—35°, дающего при окислении H_2O_2 в CH_3COOH (±)-дифенилметил-α-метилфенетилсульфон, т. пл. 138,5° (из сп.). Из 4,62 *г* (±)-*n*-диметиламинодифенилметанола и 3,08 *г* I кипячением в $CHCl_3$ в присутствии HCOOH получено два диастереоизомера (±)-*n*-диметиламинодифенилметил-α-метилфенетилсульфида: А, выход 2,1 *г*, т. пл. 103—103,5° (из CH_3OH), и Б, выход 2,25 *г*, т. пл. 65,5°. Из 0,85 *г* (±)-4-α-хлорбензилдифенила и 0,5 *г* I в 10 *мл* 99%-ной HCOOH получено 0,16 *г* (±)-α- 4-дифенилилбензил-α- метилфенетилсульфида, т. пл. 105—105,5° (из CH_3OH, сп.). В. Беликов

7816. **Замещение многоядерных ароматических соединений. I. Бензоилирование нафталина по Фриделю — Крафтсу. Дженсен** (Substitution of polynuclear aromatic compounds. I. The Friedel-Crafts benzoylation of naphthalene. Jensen Frederick R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 5, 1226—1231 (англ.)

Изучена кинетика и определено соотношение изомеров в продуктах бензоилирования нафталина (I). При добавлении избытка C_6H_5COCl к исходной смеси уменьшаются скорость р-ции и относительный выход α-изомера. При бензоилировании толуола (II) и ксилола скорость р-ции и выход ортоизомера не зависят от кол-ва избыточного C_6H_5COCl. Проверено ранее высказанное предположение (Fieser L. F., The chemistry of natural products related to phenanthrene. Reinhold Publ. Corp., New York, N. Y., 1936, p. 74), что $C_6H_5COCl \cdot AlCl_3$ с избытком C_6H_5COCl образует комплекс, для которого р-ция в α-положении I затруднена. Если это предположение верно, атакующие группы при бензоилировании I и II должны быть различными. В опытах с разными относительными кол-вами I и C_6H_5COCl показано, что образования мало реакционноспособного комплекса между I и C_6H_5COCl не происходит. Выход β-изомера возрастает при очень малых конц-иях $C_6H_5COCl \cdot AlCl_3$ и становится независимым от конц-ии I при избытке I. А. С.

7817. **О механизме присоединения брома к диметиловому эфиру ацетилендикарбоновой кислоты. Смирнов-Замков И. В., Писковитина Г. А.,** Укр. хим. ж., 1957, 23, № 2, 208—214

Изучена кинетика присоединения брома к диметиловому эфиру ацетилендикарбоновой к-ты в темноте и на свету в уксусной к-те. Р-ция бромирования по радикальному механизму проходит вначале быстро и останавливается, далеко не доходя до конца. J_2, NO_2 и молекулярный O_2 являются ингибиторами р-ции. Соли различных к-т тормозят р-цию. Наиболее сильное и, по-видимому, специфич. ингибиторное действие имеет Br^-. Другие анионы располагаются в порядке $Br^- > CH_3CO_2^- > Cl^- \geqslant ClO_4^-$. Освещение резко ускоряет р-цию и доводит ее до более низкого предела конц-ий реагирующих в-в. Предварительное освещение р-ров брома ускоряет р-цию в течение длительного периода после инсоляции. Это ускорение вызывается, вероятно, образованием при освещении более стойких, чем бром-атомы, молекул ацетилгипобромита. Освещение снимает или снижает торможение р-ции солями различных к-т, но не влияет на скорость бромирования в присутствии бромистого лития. Предложен механизм радикальных р-ций бромирования ацетилендикарбонового эфира и их торможения ингибиторами, согласно которому бром-атомы (радикалы) появляются за счет термич. распада π-комплекса между ацетилендикарбоновым эфиром и бромом (см. схему), а связывание свободных радикалов происходит

$$Br \leftarrow Br \leftarrow \begin{matrix} C-R \\ ||| \\ C-R \end{matrix} \rightarrow Br^{\cdot}\ \begin{matrix} C-R \\ ||| \\ C-R \end{matrix} + Br^{\cdot}$$

за счет р-ции $Br^{\cdot} + Br^- \rightarrow [Br_2]^-$. А. Ясников

7818. **Полиацетиленовые соединения. XIX. Нуклеофильное присоединение к полиинам. Больман, Инхоффен, Политт** (Polyacetylenverbindungen XIX. Nucleophile Addition an Polyine. Bohlmann Ferdinand, Inhoffen Eberhard, Politt Joachim), Liebigs Ann. Chem., 1957, 604, № 1-3, 207—213 (нем.)

Показано, что полиины с числом тройных сопряженных связей больше 3 способны к присоединению различных нуклеофильных агентов. HCN в присутствии KCN в тетрагидрофуране при 95° присоединяется к диметилтетраацетилену (I) с образованием $C_{11}H_7N$, т. пл. 90°, вероятной структуры $H_3C(C{\equiv}C)_3CH{=}C(C{\equiv}N)-CH_3$. К диацетилену в этих условиях HCN не присоединяется. Только в присутствии CuCl и Cu в р-ре

$$\begin{matrix} Br - Br : \rightarrow C - \\ ||| \\ C - (C{\equiv}C)_n - \end{matrix} \xrightarrow{Cl^-} \begin{matrix} Br - C - \\ \| \\ R - C^- \end{matrix}\ Br^+ \longrightarrow \begin{matrix} Br - C - \\ \| \\ -C - Br \end{matrix}$$

NH_4Cl образуется нитрил, т. кип. 60—80°/12 *мм*, который димеризуется в присутствии O_2 и CuCl в динитрил, т. пл. 107°. I присоединяет моментально $LiCH_3$ при —60° с образованием продукта, который после обработки O_3, H_2O_2 и последующим метилированием CH_2N_2 был превращен в метиловый эфир октатрииновой к-ты. К декадиину-4,6 $LiCH_3$ в р-ре эфира при кипении не присоединяется. Na-малоновый эфир в тетрагидрофуране присоединяется к I при 65° с образованием $H_3C(C{\equiv}C)_3CH{=}C(CH_3)CH(COOR)_2$. Ди-*трет*-бутилтетраацетилен (II) легко восстанавливается $LiAlH_4$ в соответствующий триинен, т. кип. 70—75°/0,001 *мм*, выход 84%. Из ди-(*трет*-бутил)-пентацетилена и литийаланата III в эфире получен тетраинен (IV), который при избытке III превращается в ентриинен (V), т. кип. 80°/0,001 *мм*. Кроме того, изолирован пентаин. $(H_3C)_3C-(C{\equiv}C)_5C(CH_3)_3 \rightarrow (H_3C)_3C(C{\equiv}C)_4CH{=}CHC(CH_3)_3$ IV $\rightarrow$ $\rightarrow (H_3C)_3CCH{=}CH(C{\equiv}C)_3CH{=}CHC(CH_3)_3$ V. Декадиин-4,6 в тех же условиях не восстанавливается. II восстанавливается диэтилалюминийгидридом (VI) за 11 час. в триин-ен, выход 50%, и в ен-диин-ен. Диметилдиацетилен с VI при 20° за 24 часа только на 1% превращается в соответствующей ен-ин. На основании того, что Br_2 в присутствии триэтилбензиламмонийхлорида

легко присоединяется к **I**, делается вывод о нуклеофильном присоединении Br_2 к полиинам и предлагается механизм этого присоединения (см. схему). Cl^- не присоединяется в этих условиях. Сообщение XVIII см. РЖХим, 1958, 3533. А. Ясников

7819. Изучение перегруппировок при помощи C^{14}. III. Алкилирование анизола по Фриделю — Крафтсу под действием 2-фенилэтилхлорида-1-C^{14} и 2-фенилэтанола-1-C^{14}. Ли, Форман, Розентал. IV. Отсутствие перегруппировки при реакции Шмидта с 3-фенилпропионовой кислотой-2-C^{14}. Ли, Слейтер, Спинкс (Rearrangement studies with C^{14}. III. The Friedel — Crafts alkylation of anisole with 2-phenylethyl-1-C^{14} chloride and 2-phenylethanol-1-C^{14}. Lee C. C., Forman A. G., Rosenthal A. IV. The absence of rearrangement in the Schmidt reaction with 3-phenylpropionic acid-2-C^{14}. Lee C. C., Slater G. P., Spinks J. W. T.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 3, 220—225; 276—278 (англ.)

III. При алкилировании анизола (**I**) по Фриделю — Крафтсу 2-фенилэтилхлоридом-1-C^{14} (**II**) или 2-фенилэтанолом-1-C^{14} (**III**) получается *n*-метоксидибензил (**IV**), в котором C^{14} поровну распределен в двух CH_2-группах. Если предположить, что и перегруппировка и алкилирование протекают через одно общее промежуточное образование, то эти результаты могут быть объяснены либо на основании ионного механизма алкилирования, причем перегруппировка связана с образованием фенилэтильного катиона, либо на основании механизма замещения, в котором продукт алкилирования образуется при взаимодействии **I** и перегруппировавшегося поляризованного комплекса, состоящего из $AlCl_3$ и алкилирующего агента. Возможно также, что перегруппировка происходит до стадии алкилирования, тогда промежуточные соединения при перегруппировке и алкилировании не обязательно должны быть тождественны. $AlCl_3$, являясь сильной льюисовской к-той, может способствовать превращению **II** или **III** в фенилэтильный катион, в котором может происходить миграция фенила; обратимость и многократное повторение этого процесса должны привести к полному уравновешиванию C^{14} в положении 1 и 2. Принципиальная возможность протекания перегруппировки до алкилирования была доказана тем, что при действии $AlCl_3$ на **III** при 100° за 8 час. был получен спирт, содержащий, кроме **III**, 2,9% 2-фенилэтилкарбинола-2-C^{14}. Распределение C^{14} в **IV** определялось при окислении **IV** щел. $KMnO_4$ в анисовую кислоту.

IV. Превращение 3-фенилпропионовой к-ты-2-C^{14} (**V**) в 2-фенилэтиламин (**VI**) под действием HN_3 и H_2SO_4 (р-ция Шмидта) не сопровождается перегруппировкой мигрирующего радикала. Это следует из того, что при окислении **VI** щел. перманганатом получается C_6H_5-COOH, не содержащая C^{14}. Если бы имела место перегруппировка в фенилэтильном радикале, то C_6H_5COOH содержала бы до 50% C^{14} из **V**. Таким образом, превращение **V** в **VI** по р-ции Шмидта идет без участия фенилэтильного катиона. **V** была получена из $C_6H_5CH_2C^{14}$-H_2MgCl и CO_2. Сооб. II см. РЖХим, 1956, 35746. Р. К.

7820. Перегруппировка кетонов в кислой среде. Зук, Смит, Грин (Rearrangement of ketones in acid media. Zook Harry D., Smith Warren R., Greene Janice L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4436—4439 (англ.)

Изучена перегруппировка кетонов RCOR′ (**I**—**IX**, где **I** R = R′ = $(CH_3)_3C$; **II** R = $(CH_3)_3C$, R′ = $(CH_3)_2CH$; **III** R = $(CH_3)_3C$, R′ = C_2H_5; **IV** R = $(CH_3)_3CC(CH_3)_2$, R′ = CH_3; **V** R = $(CH_3)_2CHC(CH_3)_2$, R′ = CH_3; **VI** R = = $C_2H_5C(CH_3)_2$, R′ = CH_3; **VII** R = $(C_6H_5)_3C$, R′ = CH_3, **VIII** R = R′ = $(CH_3)_2CH$; **IX** R = $(C_6H_5)_2C(CH_3)$, R′ = = C_6H_5] в изомерные кетоны, идущая под действием 83—97%-ной H_2SO_4. Из **II**, **III**, **IV**, **VI** и **VII** получен один продукт или равновесная смесь этого продукта с исходным кетоном. Авторы указывают, что положения равновесия находятся в качеств. согласии с теорией резонанса и гиперконъюгации. **I** за 6 час. при 75° в 97%-ной H_2SO_4 превращается в **V** и метилизопропилкетон (**X**). Превращение **I** в **V** и **V** в **X** рассматривается как 2 консекутивные р-ции 1-го порядка. Измерение скорости превращения **V** в **X** независимым путем хорошо согласуется со скоростью, вычисленной на основании данных перегруппировки по уравнению 2 консекутивных р-ций 1-го порядка. Под действием 92—96%-ной H_2SO_4 **II** обратимо превращается в CH_3-$COC(CH_3)_2CH(CH_3)_2$. Константа равновесия равна 6,2. Под действием 93%-ной H_2SO_4 **III** превращается в равновесную смесь из **III** и $CH_3COC(CH_3)_2CH_2CH_3$ (**XI**). Константа равновесия равна 5. Аналогичный результат получен при действии H_2SO_4 на **XI**. При этом образуется равновесная смесь, состоящая из **III** и **XI**, и константа равновесия равна 5,5. **VII** полностью превращается под действием конц. H_2SO_4 за 15 мин. в $(C_6H_5)_2(CH_3)CCOC_6H_5$ (**XII**). Легкость перегруппировки в этом случае авторы объясняют промежуточным образованием фенониевого иона, что снижает энергию переходного состояния. Рассмотрен вопрос о влиянии кислотности среды на перегруппировку; показано, что ни **I**, ни **VII** не перегруппировываются в 85%-ной H_3PO_4. Анализ смесей кетонов проводился после отделения их от H_2SO_4 с помощью ИК-спектров. Р. Кудрявцев

7821. Циклы средних размеров. Сообщение VI. Кинетика бекмановской перегруппировки оксимов циклических кетонов. Хёйсген, Уги, Мохаммад-Тагхи-Ассеми, Витте (Mittlere Ringe. VI. Mitteilung: Die Kinetik der Beckmann-Umlagerung der Cyclanon-oxime. Huisgen Rolf, Ugi Ivar, Mohammad Taghi Assemi, Witte Josef), Liebigs Ann. Chem., 1957, 602, № 1—3, 127—135 (нем.)

С целью выяснения зависимости скорости бекмановской перегруппировки от величины цикла изучена изомеризация N-2,4,6-тринитрофенильных производных циклич. оксимов $\underline{CH_2(CH_2)_{n-2}C}$=NOR (**I**) в производные лактамов $\underline{CH_2(CH_2)_{n-2}CONR}$ (**II**) (n = 5—15; R = 2,4,6-тринитрофенил), при которой определяющей скорость стадией является переход **I** в промежуточный $\underline{CH_2(CH_2)_{n-2}C(OR)=N}$ с расширением цикла. Р-ция протекает по первому порядку. Энергия активации колеблется от 25 до 28 *ккал/моль*, причем, как правило, значения для четных *n* меньше, чем для соседних нечетных. Константы скорости отличаются для разных *n* не более, чем в 20 раз; здесь также проявляется эффект альтернирования. **I** приготовлялись из соответствующих оксимов и пикрилхлорида. Перегруппировка **I** проводилась в $ClCH_2CH_2Cl$ при 70—110°. Получены следующие **I** и **II** (перечисляются *n*, т. пл. в °C **I** и **II**): 5, 123—123,5, 173—173,5; 6, 96—96,5, 175,5—176; 7, 80,5—81, 174,5—175; 8, 89—89,5, 178,5—179; 9, 106,5, —; 10, 116—117, 143,5—144; 11, 127, 121; 12, 123—124: 123—124; 13. 105, 127; 15, 80,5, 78. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 73728. А. Дулов

7822. К вопросу о механизме реакции аминометилирования. III. Винилогичное аминоалкилирование. IV. Сульфоны в реакции Манниха и в реакции винилогичного аминоалкилирования. Хельман, Опиц (Beiträge zum Mechanismus der Aminomethylierungsreaktion. III. Vinyloge Aminoalkylierungen. IV. Sulfone in der Mannich-Reaktion und der vinylogen Aminoalkylierungs-Reaktion. Hellmann Heinrich, Opitz Günter), Liebigs Ann. Chem.,

1957, **604**, № 1-3, 214—221; **605**, № 1-3, 141—145 (нем.)

III. На основании того, что при взаимодействии бесцветного *бис-n,n'*-диметиламинофенилкарбинола R_2CHOH (I) с в-вами R'H (II), содержащими подвижный водород, образование продуктов конденсации I + + R'H → $R_2CHR' + H_2O$ ($R = C_6H_4N(CH_3)_2$-*n*), происходит лишь в тех случаях, когда во время р-ции смесь окрашивается в голубой цвет, сделан вывод, что обязательным условием р-ции является предварительное отщепление гидроксила от I с образованием карбониевоиммониевого иона. В пользу этого говорит также то, что р-ции I с II ускоряются при добавлении к-т. Р-ции I с II являются частным случаем винилогичного аминоалкилирования (аминогруппа в I отделена от реагирующего центра бензольным кольцом), поэтому авторы распространяют вывод, сделанный в настоящей работе, на р-цию аминоалкилирования вообще. Исследованы р-ции I со следующими в-вами: с дибензоилметаном, димедоном, диметиловым и диэтиловым эфирами формаминомалоновой к-ты, антипирином, индолом, изатином и бензолсульфамидом. Получены соответственно дибензоил-(*n,n'*-тетраметилдиаминодифенилметил)-метан, выход 82,8%, т. пл. 213—214° (разл.); 5,5-диметил-2-(*n,n'*-тетраметилдиаминодифенилметил)-циклогександион-1,3, (**III**), т. пл. 171—172°; диметиловый эфир формамино-(*n,n'*-тетраметилдиаминодифенилметил)-малоновой к-ты, выход 55,4%, т. пл. 150°, и диэтиловый эфир этой к-ты, т. пл. 121°; 4-(*n,n'*-тетраметилдиаминодифенилметил)-антипирин, выход 93,2%, т. пл. 135—140°; (*n,n'*-тетраметилдиаминодифенилметил)-индол, выход 95,1%, т. пл. 232°; N-(*n,n*-тетраметилдиаминодифенилметил)-изатин, выход 85,4%, т. пл. 161—162°; N-(*n,n*-тетраметилдиаминодифенилметил)-бензолсульфамид, выход 61,3%, т. пл. 173°. III при нагревании претерпевает винилогичное аминоэлиминирование с отщеплением диметиланилина. Р. Кудрявцев

IV. Не способные к энолизации сульфоны: дибензилсульфон, диэтилсульфон, этилфенилсульфон, метилфенилсульфон, сульфонал, метил-*n*-толилсульфон и бензилфенилсульфон в различных условиях не вступают в р-цию Манниха с CH_2O и вторичными аминами. Р-ция не идет также с сильными аминометилирующими агентами — N-(метоксиметил)-пиперидином и с гидролом Михлера. Если бы р-ция Манниха протекала по механизму протонизации водорода в α-положении, то, согласно ряду Арндта для +F-эффекта заместителей, сульфоны реагировали бы легче соответствующих кетонов. Поскольку одной только способностью к энолизации нельзя объяснить, напр., аминоалкилирование нитроалканов, авторы считают, что ряд Арндта для +F-эффекта не определяет способности различных соединений к аминометилированию, так как при этом необходимо учитывать индуктивный эффект, способность к таутомерным превращениям и другие влияния. Влияние заместителей на способность вступать в р-цию Манниха лучше всего, по мнению авторов, выражается рядом Хюнига и Бёса (РЖХим, 1953, 2984) для электрофильных р-ций. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 19209. А. Дулов

7823. **К термическому декарбонилированию диметиловых эфиров бензоилмуравьиной и фенилщавелевоуксусной кислот. Банхольцер, Шмид** (Zur thermischen Decarbonylierung von Benzoyl-ameisensäure und Phenyloxalessigsäure-dimethylester. B a n-holzer K., Schmid Hans), Angew. Chem., 1957, 69, № 13-14, 483 (нем.)

При нагревании 7 час. при 250° в токе N_2 бензоилмуравьиной кислоты-1-C^{14} (I) образуется 62—67% CO, содержащей 84,4% C^{14} из I. Следовательно, при термич. декарбонилировании I CO отщепляется в основном от карбоксильной группы. При термич. декарбонилировании диметилового эфира фенилщавелевоуксусной кислоты-1-C^{14} (II) образующаяся CO содержит 94% C^{14} из II. Получающийся при этом диметиловый эфир фенилмалоновой к-ты (III) не содержит C^{14}. Неенолизирующиеся эфиры, а также енолэфиры термостабильны. На основании этого авторы предлагают схему

$$CH_3O{-}C(=O){-}C(C_6H_5){=}C(OH)(OCH_3)\dot{C}O \rightarrow CH_3O{-}C(O^-){=}C(C_6H_5){-}C(OH)(OCH_3)\dot{C}O \rightarrow CH_3C{-}C(HO){=}C(COOCH_3){-}C_6H_5 \;\; \text{III}$$

механизма р-ции. Аналогичный механизм предлагается для декарбонилирования α,γ-дикетоэфиров. Р-ция проводилась в 0,1—0,12 *M* р-ре $(C_6H_5)_2O$ при 176,5°. Енолметиловый эфир II, диметиловый эфир диметилщавелевоуксусной к-ты и диэтиловый эфир дифенилщавелевоуксусной к-ты термически стабильны и почти не декарбонилируются. Р. Кудрявцев

7824. **Каталитические действия аминокислот и аминов в органических реакциях. 2. Кинетика и механизм енолизации левулиновой кислоты в присутствии гликокола и других аминокислот. Ясников А. А., Шилов Е. А., Матковский К. И.,** Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 3, 333—340

Изучена кинетика енолизации левулиновой к-ты (I) в присутствии гликокола (II) и буферных солей. Кинетич. ур-ние для интервала pH 4,5—9 имеет вид: $v = k_2'M_k\Gamma^- + kM\Gamma\Gamma^- + k'M\Gamma^-[H_2PO_4^-]$, где конц-ии реагентов обозначены буквами: M_k — недиссоциированной I; M — общая конц-ия I и ее иона, Γ — конц-ия II, Γ^- — конц-ия $NH_2CH_2COO^-$. При 25° $k_2' = 44$; $k = 0{,}68$; $k = 64$ (*моль/л мин*). В интервале pH (4—6) член с константой k_2' имеет наибольшее значение, при pH 7—9 скорость р-ции выражается членами ур-ния с константами k и k'. Энергия активации при pH 7 в присутствии гликокола и фосфатов 18 750 *кал*. Дана донорно-акцепторная схема енолизации кетонов в присутствии аминокислот, согласно которой ион аминокислоты Γ^- выполняет функции протоноакцептора, а Γ, $H_2PO_4^-$ и другие к-ты протонодоноров. В случае енолизации левулиновой к-ты в кислых р-рах протонодонором служит карбоксильная группа. Сообщение 1 см. РЖХим, 1958, 1175. А. Ясников

7825. **Механизм тиаминного действия: участие биполярного тиазолиевого иона. Бреслоу** (Mechanism of thiamine action: participation of a thiazolium zwitterion. Breslow R.), Chemistry and Industry, 1957, № 26, 893—894 (англ.)

Тиазолиевые соли, построенные аналогично тиамину (I), обменивают H у $C_{(2)}$ на D из D_2O через анион типа (II) (см. РЖХим, 1958, 4469). Поэтому автор считает, что каталитич. действие I подобно действию цианидов в бензоиновой конденсации. Предложен механизм декарбоксилирования пировиноградной к-ты (III)

$$R{-}N^+{=}Y{-}S \text{ (тиазолиевый цикл с } R'\text{)} \quad \text{II, V, VII, VIII}$$

$$\text{II} + \text{III} \rightleftarrows \text{V} \xrightarrow{-CO_2} \text{VII} \xrightarrow{+H^+} \text{VIII} \longrightarrow \text{II} + CH_3CHO$$

II $Y = C^-$; V $Y = CC(OH)(CH_3)COO^-$; VII $Y = CC^-(CH_3)OH$; VIII $Y = CCH(CH_3)OH$

в присутствии I. Аналогичный механизм предложен для бензоиновой конденсации, катализируемой йодистым 3,4-диметилтиазолием (IV). Попытка выделить при этом продукт, аналогичный (V) — йодистый 3,4-диметил-2-(α-оксибензил)-тиазолин (VI) — не увенчалась успехом. VI синтезирован по схеме: бензоат нитрила миндальной к-ты + H_2S → бензоат тиоамида миндальной к-ты (т. пл. 142—143°) $\xrightarrow{\text{хлорацетон}}$ 2-(α-оксибензил)-4-метилтиазол (т. пл. 95—95,5) $\xrightarrow{CH_3F}$ VI, т. пл. 165—167°. VI, как и можно было ожидать, легко раз-

лагается при нагревании с C_5H_5N с образованием бензальдегида и IV. Р. Кудрявцев

7826. Механизм окисления перманганатом. IV. Гидроксилирование олефинов и родственные реакции. Уайберг, Сегебарт (The mechanisms of permanganate oxidation. IV. Hydroxylation of olefins and related reactions. Wiberg Kenneth B., Saegebarth Klaus A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2822—2824 (англ.)

Показано, что при окислении олеиновой к-ты (I) в щел. среде (pH 12) перманганатом калия, содержащим O^{18}, образующаяся 9,10-диоксистеариновая к-та (II) содержит O^{18} из $KMnO_4$*. Это подтверждает предположение Вагнера (ЖРФХО, 1895, **27**, 219) о промежуточном образовании циклич. эфира (III), который превращается в II с расщеплением связей Mn—O. При окислении I в нейтр. среде главным продуктом является смесь 9,10- и 10,9-кетооксистеариновых к-т (**IV** и **V**). Авторы предлагают механизм р-ции в щел. и в нейтр. среде, при которой первой стадией гидролиза III является образование эфиров (*А*) или (*Б*) (схема 1 и 2, где $X = OMnO_3{-}H$) в зависимости от того, какая из связей Mn—O разрывается. При взаимодействии *А* или *Б* с OH^- образуется диол II, а при окислении *А* или *Б* образуются кетолы **IV** и **V**. Подтверждением этой схемы является также то, что образование кетолов наблюдается только при проведении р-ции в водн. среде. Для того чтобы изучить возможность образования кетолов в нейтр. среде, авторы провели окисле-

```
1) —HCO        O⁻          —HCO⁻                 —HCOH
    |    \    /              |          HO₂        |
    |     Mn       I II →    |          ←--        |           A
    |    /    \\             |                     |
   —HCO        O           —HCOMnO₂              —HCOMnO₃

2)          —HCO⁻         —HCOH             —HCOH
 I   OH⁻     |     H₂O      |        ⇄        |                 Б
    ——→      |     ——→      |                 |
            —HCX          —HCX              —HCOMnO₃²⁻

3)            —HCO        O      —HC=O
 III  MnO₄⁻     |    \   //
     ————→      |     Mn      —→          +MnO₂
                |    /   \\
              —HCO        O      —HC=O
```

ние $KMnO_4$ бицикло-(2,2,1)-гептена-2 (**VI**). Главным продуктом р-ции оказался циклопентандиальдегид-1,3, выход 54—66%, т. кип. 74—75°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4759. По мнению авторов, эта р-ция протекает по схеме (3). Окисление **VI** $KMnO_4$ в щел. среде в водн. *трет*-бутаноле приводит к *экзо-цис*-бицикло-(2,2,1)-гептандиолу-2,3, выход 40%, т. пл. 139,5—140,5°. При окислении $KMnO_4$ циклопентена, циклогексена и циклогептена в водн. р-ре *трет*-бутанола при pH 13 образуются диолы с более высокими выходами (55,38 и 38% соответственно) и большей частоты, чем при окислении в других условиях. Сообщение III см. РЖХим, 1958, 7205. Р. Кудрявцев

7827. Изменения показателя преломления и плотности углеводородов при гидрировании и изомеризации. Мейс, Ватерман, Кревелен (Änderung des Brechungsindex und der Dichte von Kohlenwasserstoffen beim Hydrieren und Isomerisieren. Meys Jan Andries, Waterman Hein Israel, Krevelen Dirk Willem van), Erdöl und Kohle, 1957, **10**, № 7, 428—429 (нем.)

При гидрировании олефинов и ароматич. углеводородов, а также при изомеризации, изменяются их показатели преломления и плотности. Отношение величин этих изменений $\Delta n/\Delta d$ при гидрировании составляет 0,85—1,00, а при изомеризации ~0,45. Исследование $\Delta n/\Delta d$ при гидрировании ароматич. смол, антраценового и борнеолового масел показывает, что в начале процесса идет только гидрирование, а в конце изомеризация. А. Курсанова

7828. О передаче свободнорадикальных свойств через сопряженные системы. Робинсон (Note on the transmission of free radical character through a conjugated system. Robinson Robert), Tetrahedron, 1957, **1**, №1/2, 170—171 (англ.)

Автор указывает, что в свободных радикалах, в связи с наличием у атома холостого электрона и незавершенностью его электронной конфигурации, атомы способны как отдавать холостой электрон (даже при наличии у них положительного заряда), так и присоединять электрон для завершения конфигурации электронной оболочки (даже при наличии отрицательного заряда). Свободнорадикальные реагенты атакуют пара-положение монозамещ. бензолов при любых заместителях потому, что при пара- и орто-положении образуется либо избыток, либо дефицит электронов, а свободные радикалы могут как отдавать, так и принимать электроны. Одновременное наличие эноидного и оноидного смещений (J. Chem. Soc., 1925, 456), т. е. как электронодонорного, так и электроноакцепторного воздействий в нитрозобензоле и N-оксипиридине, объясняет радикальный характер пара-положения (соответственно $C_{(4)}$). В. Антоновский

7829. Сродство *н*-пропила к ароматическим соединениям и олефинам. Смид, Шварц (*n*-Propyl affinities of aromatic and olefinic compounds. Smid J., Szwarc M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 7, 1534—1537 (англ.)

В продолжение работ по изучению реакционной способности радикалов (РЖХим, 1956, 25889; 1957, 22394, 22395), исследовано присоединение *н*-пропильного радикала (ПР) к ароматич. соединениям и олефинам. ПР был получен термич. разложением $(C_3H_7COO)_2$ в изооктане; при этом в результате взаимодействия ПР с р-рителем образуются C_3H_8 и CO_2. В присутствии соединений, с которыми реагирует ПР, соотношение C_3H_8-CO_2 меняется; степень изменения дает меру сродства ПР к данному соединению. Получены следующие значения относительной степени сродства ПР (опыты проведены при 65°): бензол, 1; бифенил, 4,0; бензофенон, 16,8; нафталин, 34,2; фенантрен, 45; хинолин, 73; винилацетат, 122; *транс*-стильбен, 450. Построение графика логарифма этих величин по отношению к полученным ранее аналогичным данным для метил- и этилрадикала, дает прямую линию, наклон которой равен 1. Это указывает, что истинная реакционная способность метил-, этил- и *н*-пропилрадикала одинакова. Г. Балуева

См. также: Строение органич. соед. 6886—6888, 6894, 6923, 6945, 6951, 6967, 6970, 7870, 7973, 8081, 8098. Реакционная способность 6965, 7207, 7208. Механизмы и кинетика р-ций **см. раздел** *Кинетика* **и рефераты:** 6899, 6940, 7265, 7284, 7285, 7842, 7855, 7903, 7915, 7922, 7950, 7981, 8076, 8083, 8086, 8091, 8109; 3020Бх

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы *М. А. Атабекова, Н. С. Вульфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, Л. А. Хейфиц*

7830. Современное состояние методов восстановления в органической химии. Метт (Progrès récents dans les méthodes de réduction en chimie organique. Maitte Pierre), Age nucléaire, 1957, № 5, 49—56, 77, 78 (франц.; рез. исп., англ., нем.)

Краткий обзор методов восстановления: каталитич., электролитич., двойными гидридами металлов ($LiAlH_4$,

NaBH₄, KBH₄), растворенными металлами (Na в NH_3). Библ. 33 назв. И. Ц.

7831. **Каталитическое восстановление органических соединений. Асахара, Мицухаси** (有機接觸還元. 淺原照三, 三橋啓了), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, 15, № 5, 217—223 (японск.)

Обзор. Библ. 111 назв.

7832. **Окисление органических соединений. Сакан, Мива** (一般有機酸化反應. 目武雄, 三輪外史郎), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1957, 15, № 3, 110—120 (японск.)

Обзор. Библ. 101 назв.

7833. **Превращения углеводородов в присутствии окисных катализаторов. VIII. Превращения -гексадекана над молибденовым катализатором. Усов Ю. Н., Метцель Н. Г.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 1759—1762

При конверсии *н*-гексадекана (I) над Мо-катализатором (530°, 40 мин., объемная скорость 0,5) образуется ~29 вес.% смеси ароматич. углеводородов с т. кип. >200° и ~18 вес.% с т. кип. < 200°. В смеси идентифицированы бензол, толуол, *о*-ксилол, пропилбензол, *о*-этилтолуол, бутилбензол, *о*-этилбензол и *о*-пропилтолуол. Предложена схема каталитич. дегидроциклизации I. Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 22386. И. Цветкова

7834. **О селективном деметилировании *н*-алканов на скелетном никель-алюминиевом катализаторе. Шуйкин Н. И., Черкашин М. И.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 7, 878—879

Исследовано деструктивное гидрирование *н*-гексана (I) и *н*-гептана (II) при 200° в проточной системе на скелетном Ni-Al-катализаторе. I пропускался порциями по 68 г и дал *н*-пентан (III), H_2 и CH_4; из II в этих условиях (объемная скорость 0,06) образуются III, I, CH_4, H_2, бутан и пропан. Предложена схема последовательного селективного деметилирования *н*-алканов. И. Цветкова

7835. **Два метода технического синтеза метилпентадиена. Фарберов М. И., Мачтина К. А., Крюков С. И.,** Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 4, 807—810

Метод А. Изобутилен и CH_3CHO в присутствии 1–2%-ной H_2SO_4 дают 2,4,4,6-тетраметилдиоксан-1,3 (I), выход 90%, т. кип. 139—141°, $n^{20}D$ 1,4192, d_4^{20} 0,9039. При пропускании I в смеси с водяными парами (300—325°) над катализатором образуется смесь изомерных 2-метилпентадиена-1,3 (II) и 4-метилпентадиена-1,3 (III) в соотношении 45 : 55, общий выход ~75 мол.%, т-ра кипения смеси 75,5—76°, $n^{20}D$ 1,4462, d_4^{20} 0,7215, и небольшое кол-во смеси 2-метилпентен-1-ола-4 (IV) и 2-метилпентен-2-ола-4 (V), ацетат смеси IV + V, т. кип. 142—143°/742 *мм*, $n^{20}D$ 1,4160, d_4^{20} 0,8852. II с малеиновым ангидридом дает аддукт, т. пл. 57,8—58,2°, а III — сополимер. Метод Б. 2-метилпентен-1 (VI) (т. кип. 60—62°, $n^{20}D$ 1,3920, d_4^{20} 0,6813) при каталитич. дегидрировании (катализатор на основе ZnO, 500°, объемная скорость 0,6, разбавление парами воды 1 : 1,75) приводит к образованию смеси II и III с выходом 70—75% на разложенный VI и небольшой примеси продукта изомеризации VI — 2 метилпентена-2, т. кип. 67—67,5°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4008, d_4^{20} 0,6896. И. Цветкова

7836. **Конденсация алкоголей. Дворников, Фаррар** (Condensation of alcohols. Dvornikoff Michael N., Farrar Martin W.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 5, 540—542 (англ.)

Конденсация этанола (I) или бутанола-1 (II) в высшие спирты лучше всего протекает над контактом, состоящим из MgO, K_2CO_3 и $CuCrO_2$. Равновесие устанавливается при конверсии (К) спирта 20%; если во время р-ции отгонять воду К ≈ 40%. 8 молей I и по 18,5 *г* MgO, K_2CO_3 и $CuCrO_2$ нагревают 8 час. (225—230°, 61—68 *ат*), при разгонке получают 47% II (К 13%), 11% смеси равных кол-в 2-этилбутанола-1 (т. кип. 149—151°) и гексанола-1 (К 3,7%) и 14% $C_8H_{17}OH$ (К 4,5%). Так же из 5 молей II (245—250°, 47—54 *ат*) получают 70% 2-этилгексанола-1 (К 18%), т. кип. 180—182°. И. Котляревский

7837. **Взаимодействие третичного бутиллития с эфирами кислот. Петров А. Д., Соколова Е. Б., Гао Чин-лан,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 7, 871—873

Взаимодействием $(CH_3)_3CLi$ со сложными эфирами RCOOR′ (I) синтезированы третичные гликоли $(CH_3)_3CC(OH)(R)C(CH_3)_3$ (II). К металлич. Li в абс. эфире при —35—(—40°) в атмосфере N_2 прибавляют р-р $(CH_3)_3CCl$ в равном объеме эфира, к смеси после перемешивания (30 мин.) прибавляют эфирный р-р I, через 1 час (20°) разлагают льдом, подкисляют HCl и извлекают эфиром, эфир отгоняют, остаток омыляют 15%-ным спирт. NaOH и разгоняют. Получены II (приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, выход побочно образующегося кетона RCOR′): H, 85,3, 116/164 (т. пл. 51°), —, —, —; C_3H_7, 66,7, 101/22, 1,4542, 0,8652, 11,3; $(CH_3)_2CH$, 88,1, 78,4, 1,4655, 0,8853, 1,1; *н*-C_6H_{13}, 50,5, 128/7,5, 1,4569, 0,8603, 30,6; $(CH_2)_8CH{=}CH_2$, 24,6, 165/4, 1,4676, 0,8698, 12 (1,3% кетона RCOR); $(CH_2)_4C(OH)[C(CH_3)_3]_2$, 26,3, 183/2, т. пл. 104—105°, —, —, —. И. Цветкова

7838. **Взаимодействие пинаколина с γ,γ-диметилаллилхлоридом и магнием. (Синтез 2,2,3,6-тетраметилгептен-5-ола-3). Куришко А. М.,** Научн. зап. Ужгородск. ун-та, 1957, 18, 27—32

Из эквимолекулярных кол-в CaC_2, KOH и ацетона после разложения продукта р-ции водой получен диметилацетиленилкарбинол (I), выход 46%, т. кип. 90—100°. I восстановлен над активированной Zn-пылью в воде (22 часа) до диметилвинилкарбинола, который после обработки конц. HCl дает γ,γ-диметилаллилхлорид (II), т. кип. 105—109°. К 5,5 *г* Mg, активированного кристалликом йода, и 1 *мл* эфира добавляют 1 *мл* II, затем приливают по каплям смесь 22 *г* II и 23 *г* пинаколина, массу нагревают 4 часа, через 16 час. (20°) гидролизуют лед. водой, эфиром извлекают 2,2,3,6-тетраметилгептен-5-ол-3, выход 36%, т. кип. 108—110°/5 *мм*, $n^{19}D$ 1,4552, d_4^{19} 0,8653. И. Цветкова

7839. **К вопросу превращения α-окисей. Коршак В. В., Иванова А. А.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 3, 590—595

Изучалось взаимодействие α-окисей CH_3CRCH_2O (I) (здесь и далее **а** R = CH_3, **б** C_2H_5, **в** *н*-C_3H_7, **г** *н*-C_4H_9) со смесью $(CH_3CO)_2O$ и пиридина (II) и со спиртом. Показано, что с увеличением мол. веса I уменьшается прочность его цикла в р-ции с II; р-ция I со спиртом в присутствии H_2SO_4 приводит к образованию в зависимости от заместителя R, моноэфиров гликолей или полимерных в-в. I получены отщеплением HCl от $CH_3CR(OH)CH_2Cl$ (III). К р-ру CH_3MgJ (из 36 *г* Mg) прибавляют 62 *г* хлорацетона, через 48 час. разлагают водой. Выход IIIа 34%, т. кип. 127—129°, $n^{20}D$ 1,4381, d_4^{20} 0,9384. Аналогично получены (приводятся III, выход в %, т. кип. в °С, $n^{20}D$, d_4^{20}): **б**, 22—41, 149—152, 1,4469, 1,0162; **в**, 15,5,—31,5, 65—67/18—20 *мм*, 1,4492, 1,0304; **г**, 16,3—33,4, 78,5—80,5/15 *мм*, 1,4485, 0,9929. III в эфире обрабатывают порошком KOH (равное или двойное весовое кол-во). Синтезированы I (приведены I, выход в %, т. кип. в °С, $n^{20}D$, d_4^{20}): **а**, 15,6, 50—55, 1,4280, 0,8351; **б**, 14,8—23,5, 79—83, 1,3921, 0,8208; **в**, 27—43,9, 103—107, 1,3979 (24°), 0,8021 (24°); **г**, 17,7—48,7, 111—113, 1,4068, 0,8019. 1—1,5 *г* I нагревали (1 час,

95°) с 2 *мл* II, избыток $(CH_3CO_2)O$ оттитровывали. Разрыв кольца Iа—г прошел на 35, 29, 94 и 100% соответственно. Нагреванием 13,55 *г* Iб, 197 *мл* спирта и 1,13 *мл* конц. H_2SO_4 1,5 часа (58°) получено 4,35 *г* $CH_3C(C_2H_5)(OC_2H_5)CH_2OH$, т. кип. 167—170°, $n^{20}D$ 1,4320, d_4^{20} 0,9171. Из 14,77 *г* Iг также получен ~ 1 *г* CH_3C-$(C_4H_9)(OC_2H_5)CH_2OH$, т. кип. 67—69°/20 *мм*, $n^{23}D$ 1,4330. При аналогичной р-ции Iа и в выделены только димеры и тримеры исходных I. К. Пузицкий

7840. Присоединение алкилортоформиатов к окисям олефинов. Дермер, Слезак (Addition of alkyl orthoformates to olefin oxides. Dermer O. C., Slezak Frank Bier), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 6, 701—702 (англ.)

$CH(OC_2H_5)_3$ **(I)** и $CH(OCH_3)_3$ **(II)** в присутствии BF_3 присоединяют окись этилена **(III)** и пропилена **(IV)** с образованием в-в типа $HC(A_x\ OR)(A_y\ OR)(A_z\ OR)$, где A — III или IV, а *x*, *y* и *z* равны 0, 1, 2 или 3. В р-р 0,02 моля BF_3 в 2 молях I при 3—6° вносят р-р 0,5 моля III в 1 моле I, через 5 час. (0—5°) перемешивают с р-ром K_2CO_3 и затем с Na_2SO_4, перегонкой выделены 1-диэтоксиметокси-2-этоксиэтан, выход 47%, т. кип. 112—117°/35 *мм*, $n^{20}D$ 1,4060, d_{20} 0,9254 (при гидролизе 6 н. HCl-к-той дает этанол и 2-этоксиэтанол **(V)**, 3,5-динитробензоат, т. пл. 67—69°); 1-диэтоксиметокси-2-(2-этоксиэтокси)-этан в смеси с этокси-*бис*-(2-этоксиэтокси)-метаном, выход 17%, т. кип. 156—158°/35 *мм*, $n^{20}D$ 1,4190, d_{20} 0,9824; смесь 1-диэтоксиметокси-2-[2-(2-этоксиэтокси))-этокси]- этана, 1-[этокси-(2-этоксиэтокси)-метокси]-2-(2-этоксиэтокси)-этана и *трис*-(2-этоксиэтокси)-метана, выход 15%, т. кип. 184—187°/35 *мм*, $n^{20}D$ 1,4208, d_{20} 0,9887, которая при гидролизе также дает этанол, **V** и возможно 2-(2-этоксиэтокси)-этанол. Также из 3 молей **II**, 1 моля **III** и 0,02 молей BF_3 получают 20% 1-диметоксиметокси-2-метоксиэтана, т. кип. 172—174°/743 *мм*, $n^{20}D$ 1,4012, d_2 1,001, который при гидролизе 6 н. HCl-к-той образует CH_3OH и 2-метоксиэтанол. Из 3 молей **I**, 0,5 моля **IV** и 0,02 молей BF_3 получено 37% аддукта **I** и **IV** (1 : 1), т. кип. 113—119°/36 *мм*, $n^{20}D$ 1,4040, d_2 0,9123, 20% аддукта **IV** и **I** (2 : 1), т. кип. 151—153°/36 *мм*, $n^{20}D$ 1,4169, d_{20} 0,9411, и 11% аддукта **IV** и **I** (3 : 1), т. кип. 172—174°/36 *мм*, $n^{20}D$ 1,4211, d_{20} 0,9572.

И. Котляревский

7841. Получение циклических эфиров пиролизом эфиров угольной кислоты. Паттисон (Cyclic ethers made by pyrolysis of carbonate esters. Pattison Dexter B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 13, 3455—3456 (англ.)

Циклические эфиры, содержащие от 3 до 6 атомов в цикле, с хорошим выходом получаются при пиролизе карбонатов, имеющих в молекуле свободную OH-группу. От смеси 5 молей гексантриола-1,2,6 и 5,5 молей этиленкарбоната при 140—150°/26—10 *мм* отгоняют 336 *г* CH_2OHCH_2OH, повышают т-ру до 250° (вакуум) и отгоняют 62% 2-метилолтетрагидропирана, т. кип. 57°/4,2 *мм*, 78°/13 *мм*, $n^{25}D$ 1,4561. Смесь 2 молей триметилолпропана, 2 молей диэтилкарбоната и 0,1 *г* KOH в абс. спирте кипятят 15 мин., отгоняют C_2H_5OH, затем при ~ 200° 3-этил-3-оксэтанметанол $HOCH_2$-$C(R)CH_2OCH_2$ (I R = C_2H_5), выход 87%, т. кип. 84°/2,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4517. Так же из триметилолэтана получен 77% I, R = CH_3, т. кип. 80°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4449; из пентаэритрита получен I, R = CH_2OH, 34%, т. кип. 155°/3,5 *мм*; из 1,2,4-бутантриола — 3-окситетрагидрофуран, 88%, т. кип. 110°/5,6 *мм*, $n^{25}D$ 1.4493.

И. Котляревский

7842. Разложение перекиси лаурила первичными и вторичными аминами. Адзуми, Окада, Ямамото (1級および2級アミンによる過酸化ラウロイルの分解反應. 安積敬嗣, 岡田幸雄, 山本忠弘), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc., 1957, **60**, № 3, 307—309 (японск.)

Добавка диметиланилина **(I)** несколько ускоряет р-цию разложения перекиси лаурила **(II)** в C_6H_6 при 50°; еще более ускоряется разложение II в присутствии дифениламина **(III)**; действие I и III значительно усиливается в присутствии фенола. Трифениламин **(IV)** не ускоряет разложение **II**. Метиланилин (V) оказывает бо́льшее ускоряющее действие на разложение II, чем анилин **(VI)**. Добавка IV при полимеризации стирола **(VII)** в C_6H_6 при 50° в присутствии II не влияет на скорость полимеризации. Добавки III, V и VI ускоряют полимеризацию VII на начальном этапе. Обсуждается механизм действия аминов на перекиси.

Л. Яновская

7843. Некоторые реакции диэтилацетaля глицидальдегида. Райт (Some reactions of glycidaldehyde diethylacetal. Wright John B.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 7, 1694—1696 (англ.)

Диэтилацеталь глицидальдегида **(I)** реагирует с $LiAlH_4$ **(II)**, этанолом **(III)**, бутанолом-1 **(IV)** и этилмеркаптаном **(V)** с раскрытием окисного кольца, образуя, соответственно, диэтилацетали молочного альдегида **(VI)**, β-этоксимолочного альдегида **(VII)**, β-*н*-бутоксимолочного альдегида **(VIII)** и β-этилмеркаптомолочного альдегида **(IX)**. При действии на I KSCN образуется диэтилацеталь тиоглицидальдегида **(X)**. Взаимодействием **X** с диэтиламином **(XI)** и HCl получен хлоргидрат β-диэтиламино-α-меркаптопропионового альдегида **(XII)**. Полученные ацетали при кислотном гидролизе давали димеры или полимеры соответствующих альдегидов. β-Этоксимолочный альдегид **(XIII)** и **XII** обладают антивирусной активностью. Смесь 0,287 моля II с 200 *мл* эфира кипятили 1 час, добавляли 0,35 моля I и кипятили 1 час. Последовательно прибавляли 10 *мл* воды, 7,5 *мл* 20%-ного р-ра NaOH, 35 *мл* воды и 300 *мл* эфира. Получен VI, выход 84%, т. кип. 63°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4132. Суспензию 0,471 моля II в 300 *мл* эфира прибавляли к р-ру 0,472 моля диэтилацеталя пировиноградного альдегида в 50 *мл* эфира. Через 12 час. прибавляли 19 *мл* воды, 14,1 *мл* 20%-ного р-ра NaOH и 61 *мл* воды, получен VI. Р-р 1 моля KSCN в 100 *мл* воды прибавляли к р-ру 1 моля I в 20 *мл* спирта, перемешивали 18 час. и экстрагировали эфиром. Эфир отгоняли, к остатку прибавляли р-р 50 *г* KCSN в 100 *мл* воды и перемешивали 18 час. Получен X, выход 57%, т. кип. 84°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4613. Р-р 0,05 моля **X** и 0,05 моля **XI** кипятили 45 мин., отгоняли избыток XI и остаток растворяли в 33 *мл* 4 н. HCl. Через 12 час. р-р упаривали в вакууме при 60°. Получено 1,1 *г* **XII**, т. пл. 148—150° (разл.). Р-р 1 *г* NaOH в 5 молях спирта прибавляли за 1 час к 1 молю **I**, кипятили 4 часа, получен **VII**, выход 70%, т. кип. 106°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4230. Р-р 0,21 моля **VII** в 300 *мл* 0,1 н. H_2SO_4 стоял 8 дней при 20°, нейтрализован 0,35 н. р-ром $Ba(OH)_2$. После упаривания при 15 *мм* и 35—40° получен **XIII**. Аналогично **VII** из **I** и **IV** получен **VIII** (т-ра р-ции 100°, выход 46%, т. кип. 92—96°/1,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4281). Гидролизом **VIII** получен β-*н*-бутоксимолочный альдегид, выход 34%, т. пл. 70—71°. К избытку **V** в р-ре 0,05 моля KOH в 0,3 *л* 80%-ного спирта прибавляли за 30 мин. 0,5 моля **I**. Через 12 час. р-р упаривали (вакуум, 20°), добавляли 250 *мл* воды и экстрагировали петр. эфиром; выход **IX** 88%, т. кип. 132,5—133°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4623. К 0,105 моля **IX** прибавляли 150 *мл* 0,1 н. H_2SO_4 и 100 *мл* диоксана. Через 10 дней р-р нейтрализован $Ba(OH)_2$ и упарен; выделен 1 *г* β-этилмеркаптомолочного альдегида, т. пл. 114,5°. К. П.

7844. Кристаллизующийся метилредуктон. Мюллер, Плинингер (Kristallisiertes Methylreducton. Müller Rolf, Plieninger H.), Angew. Chem., 1957, **69**, № 17, 561 (нем.)

Полуацеталь α-ацетокси-β-кетомасляного альдегида $CH_3COCH(OCOCH_3)CH(OCH_3)OCOCH_3$ гидролизуют толуолсульфокислотой при 40°, р-р обрабатывают $(CH_3COO)_2Pb$, выпавший осадок разлагают H_2S в ацетоне, получают $CH_3COC(OH)=CHOH$ (I), т. пл. 76°. С анилином I дает моноанил. I обладает свойствами редуктона: восстанавливает кислый р-р $AgNO_3$ за 5 сек. и кислый р-р Cu^{2+} при 40° за 1 мин.; мгновенно обесцвечивает реактив Тильмана и р-р йода. Строение I подтверждено также ИК-спектром. I чувствителен к O_2 и влаге. И. Цветкова

7845. **Новое в области синтеза жирных кислот.** Генслер (Recent developments in the synthesis of fatty acids. Gensler Walter J.), Chem. Revs, 1957, 57, № 2, 191—280 (англ.)

Обзор. Библ. 332 назв.

7846. **Получение карбоновых кислот из первичных спиртов при пониженных температурах. Любомилов В. И., Куценко А. И., Абрамова Р. А.,** Ж. общ. химии, 1957, 27, № 8, 2054—2057

Карбоновые к-ты (КК) синтезированы в условиях р-ции Марковникова — Гербе нагреванием (120—150°, 15—20 час.) первичных спиртов в присутствии их алкоголятов и воды (или NaOH) над дегидрирующим катализатором (активная $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$ или $Ni(CrO_3)$). В р-р алкоголята вносят катализатор, нагревают, после начала выделения H_2 в смесь приливают воду, после прекращения выделения H_2 добавляют порциями твердый NaOH (целесообразно р-цию вести в среде 2-этилгексанола-1). Реакционную массу растворяют в воде, спирты отгоняют с паром, остаток фильтруют, р-р упаривают и разлагают 90—95%-ной H_2SO_4, разгонкой органич. слоя выделяют КК (приведены исходный спирт, кол-во в *г*, КК, выход в *г*): *н*-C_4H_9OH, 520, C_3H_7COOH, 214 (59,5%); *изо*-$C_5H_{11}OH$, 160°; *изо*-C_4H_9COOH, 75,5 (71%); бутандиол-1,4, 45, $(CH_2)_2(COOH)_2$, 8,1; гександиол-16, 40, $(CH_2)_4(COOH)_2$, 10.2. Приведена схема прибора для синтеза КК. И. Цветкова

7847. **Расщепление (С—О)-связи в эфирах карбоновых кислот металлкаталитическим путем. Баман, Штебер, Трапман, Браун-Красный** (Die Lösung der (C—O)-Bindung in Carbonsäureestern auf metallkatalytischem Wege. Bamann Eugen, Steber Marianne, Trapmann Heinz, Braun-Krasny Ilse), Naturwissenschaften, 1957, 44, № 11, 328 (нем.)

Исследована р-ция каталитич. расщепления (С—О)-связи (гидролиза) эфиров карбоновых к-т $HOOCCH_2COOC_2H_5$ (I), $RCH(COOC_2H_5)_2$ (II) и $NH_2CH_2COOC_2H_5$ (III) под действием ионов металлов (ИМ) La, Ce^{3+}, Ce^{4+} (pH 8,6, 37°). Каталитич. активность ИМ уменьшается в случае I в ряду $Ce^{3+} > La^{3+} > Ce^{4+}$, а в случае III — в ряду $La^{3+} > Ce^{3+} > Ce^{4+}$. В случае II (R = H, CH_3CONH или C_6H_5CONH) гидролиз первой $COOC_2H_5$-группы наиболее сильно катализируется La^{3+}, второй — Ce^{3+}. Гидролиз II ($R = C_6H_5CONH$) сопровождается одновременным расщеплением под действием OH^- амидной связи, которое не зависит от присутствия ИМ. Степень гидролиза определяют титрованием, продукты р-ции идентифицируют хроматографированием на бумаге. О. Нефёдов

7848. **Левулиновая кислота и ее производные. VII. Каталитическое гидрирование эфиров левулиновой кислоты. Хаяси** (レブリン酸エステルの接觸的水素添加. 第7報. レブリン酸およびその誘導體に關する研究. 林泉), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, 60, № 3, 280—282 (японск.)

Гидрирование эфиров левулиновой к-ты (I) в присутствии никелевого катализатора W-5 (см. Adkins H., Billica H. R., J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, 695) приводит к эфирам γ-оксивалериановой к-ты (II). Получены (даны давление H_2 в *кг/см²*, т-ра р-ции в °С и время р-ции в час., конечный продукт, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 45, 85—100, 2, метиловый эфир II, 80, 104—105/20; 1,4231, 0,993; 75, 60—85, 1, этиловый эфир II (III), 88, 107—108/20, 1,4257, 1,003; 45, 90—100,2, бутиловый эфир II, 85; 113—115/15, 1,4240, 0,949; 60, 90—110,2, циклогексиловый эфир II (IV), 90, 122—125/8, 1,4626, 0,981. При использовании Ni-катализатора N-3 (см. ссылку выше) выходы III и IV снижаются до 65 и 60% соответственно. При нагревании эфиров II > 100° наблюдается их расщепление с образованием γ-валеролактона (V) и спиртов (приведен график изменения $n^{20}D$ IV в зависимости от времени нагревания: при 100° $n^{20}D$ почти не изменяется, при 125, 150 и 180° наблюдается быстрое разложение эфира). Восстановление эфиров II при 210—240° и давл. 105—110 *кг/см²* в присутствии Ni-катализатора W-5 приводит к образованию смеси V, выход 20—25% из бутилового эфира I (VI) или 10% из циклогексилового эфира I (VII) и α-метилтетрагидрофурана (VIII), выход 30—35% из VI и 40% из VII. Восстановление этилового эфира I или VI с CuCrO (хромит меди) при 240° и давл. 65—80 *кг/см²* дало V, выход 55—60%, и пентадиол-1,4 (IX), выход 10—12%. При 260° VI превращается в V, выход 24%, VIII, выход 45%, и IX, выход 15%; при 240° и давл. 135 *кг/см²* образуются V, выход 15%; VIII, выход 12%, и IX, выход 50%. Примерно такие же результаты получены при гидрировании VII при 240° и 130 *кг/см²*; в диоксане кол-ва V увеличиваются с 5 до 10%; VIII с 18 до 40%, а IX уменьшаются с 55 до 20%. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 74421. Л. Яновская

7849. **Сопряженное присоединение гриньяровских реагентов к α,β-ненасыщенным эфирам. Мунх-Петерсен** (Conjugate additions of Grignard reagents of α,β-unsaturated esters. Munch-Petersen Jon), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 2, 170—176 (англ.)

Гриньяровские реагенты RMgX присоединяются к кротоновой к-те (I) в 1,4-положение. Присоединение RMgX к *втор*-бутиловому эфиру кротоновой к-ты (II) в 1,4-положение в присутствии CuCl проходит с лучшим выходом. Побочно получается *втор*-$C_4H_9OOCCH(CHRCH_3)CH(CH_3)CH_2COO$-$C_4H_9$-*втор* (III) продукт присоединения RMgX к димеру II (IV) в 1,4-положение. При отсутствии CuCl и малом избытке RMgX III становится основным продуктом р-ции. В присутствии $FeCl_3$ основным продуктом р-ции является IV. Со *втор*-бутиловыми эфирами метакриловой (V) и тиглиновой (VI) к-т III является единственным продуктом. CH_3MgBr с *втор*-бутиловым эфиром коричной к-ты (VII) образует 4-фенилпентанон-2 (VIII). При кипячении смеси 3 молей I с 5 молями бутанола-2, 6—7 *мл* конц. H_2SO_4 и 300 *мл* C_6H_6 за 12 час. отделяется 65 *мл* воды и получается II с выходом 85—90%, т. кип. 74—75°/30 *мм*, 83—84°/45 *мм*, $n^{25}D$ 1,4261. Так же получены (даны выход, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$): V, 85, 59—62/34, 1,4161; VI, 60, 84,5/27, 1,4332; VII, 92 122/2, 1,5382. К 0,3 моля *н*-C_4H_9MgBr при охлаждении добавляют 0,3 *г* CuCl и за 1—1,5 часа 0,2 моля II, перемешивают при 0° 10—15 мин. и при 20° 1—1,5 часа, разлагают льдом с HCl (к-той) и получают 85% *втор*-бутилового эфира 3-метилгептановой к-ты (IX), т. кип. 102—103°/13,5 *мм*, 71°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4190. Без CuCl получают кроме 25% IX еще 44% ди-*втор*-бутилового эфира α-(гексил-2)-β-метилглутаровой к-ты (III R = *н*-C_4H_9), т. кип. 136°/0,8 *мм*, 140—141°/1,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4400. Так же в присутствии CuCl получены: из II и CH_3MgBr 44,5% *втор*-бутилового эфира изовалериановой к-ты, т. кип. 100°/98 *мм*, $n^{25}D$ 1,4075, и 35% ди-*втор*-бутилового эфира α-изопропил-β-метилглутаровой к-ты, т. кип. 124°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4341; из II и C_2H_5MgBr 56% *втор*-бутилового эфира 3-метилвалериановой к-ты, т. кип. 79—81°/19 *мм*, $n^{25}D$ 1,4103, и 22%

ди-*втор*-бутилового эфира α-*втор*-бутил-β-метилглутаровой к-ты, т. кип. 130°/1,4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4367; из **II** и *изо*-C_3H_7MgBr 39% *втор*-бутилового эфира 3,4-диметилвалериановой к-ты, т. кип. 93°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,4173; из **II** и *трет*-C_4H_9MgCl 14% *втор*-бутилового эфира 3,4,4-триметилвалериановой к-ты, т. кип. 95°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,4231; из **II** и *н*-$C_8H_{17}MgBr$ 75% *втор*-бутилового эфира 3-метилгендекановой к-ты, т. кип. 115°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4305, и 16% ди-*втор*-бутилового эфира α-(децил-2-)-β-метилглутаровой к-ты, т. кип. 186°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4447; из **II** и *н*-$C_{14}H_{29}MgBr$ (0,1 : 0,2 моля) 86% *втор*-бутилового эфира 3-метилгептадекановой к-ты (**X**), т. кип. 196°/3,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4405 (при соотношении 0,1 : 0,12 моля получают 12% **X** и 60% ди-*втор*-бутилового эфира α-(гексадецил-2)-β-метилглутаровой к-ты, т. кип. 225°/1,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4498); из **II** и C_6H_5MgBr 67% *втор*-бутилового эфира 3-фенилмасляной к-ты, т. кип. 105,5°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,4811, который при омылении дает 90% к-ты (**XI**), т. кип. 104,5—105°/0,5 *мм*, т. пл. 35—36°, $n^{25}D$ 1,5147. Так же из **I** и *н*-C_4H_9MgBr без CuCl получают 10% 3-метилгептановой к-ты (**XII**), а из **I** и C_6H_5MgBr 40% **XI.** Из 0,2 моля метилового эфира кротоновой к-ты и 0,3 моля *н*-C_4H_9MgBr с CuCl получают 4,4% метилового эфира **XII**, т. кип. 70°/135 *мм*, $n^{25}D$ 1,4144, и 66% метилового эфира 2-(гексил-2′)-3-кето-5-метилнонановой к-ты, т. кип. 135°/2,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4419, который при омылении и декарбоксилировании дает 5,9-диметилтридеканон-7, т. кип. 93,5°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4354. Из **V** с *н*-C_4H_9MgBr получают 52% ди-*втор*-бутилового эфира α-*н*-амил-α,γ-диметилглутаровой к-ты, т. кип. 142°/1,7 *мм*, $n^{27}D$ 1,4371; так же из **VI** и *н*-C_4H_9MgBr получают 25% ди-*втор*-бутилового эфира α-(гексил-2)-α,β,γ-триметилглутаровой к-ты, т. кип. 158°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4520. **VII** с *н*-C_4H_9MgBr образует 46% *втор*-бутилового эфира 3-фенилгептановой к-ты, т. кип. 115°/0,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4792; выход **VIII** из **VII** и CH_3MgBr 40%, т. кип. 88,5°/1,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,5102. 0,2 моля **IX** кипятят 6—8 час. с 0,6 моля KOH в 250 *мл* спирта, получают **XII**, выход 94%, т. кип. 116,5—117°/ /10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4242. Из 0,2 моля **II** и 0,3 моля *н*-C_4H_9-$MgBr$ с $FeCl_3$ получают 44% **IV**, т. кип. 99°/0,3 *мм*, $n^{25}D$ 1,4322. При р-ции 0,1 моля **II** и 0,1 моля **IX** в эфире в присутствии *втор*-бутилата натрия (из 1,2 *г* Na) при 20° (9 час.) и кипячении (3 часа) получен изомерный **IV**, выход 65%, т. кип. 120—121°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4443 (дан ИК-спектр). 0,03 моля **III** (R = *н*-C_4H_9) омыляют 72 часа кипячением с 12 *г* KOH в 95 *мл* этиленгликоля, после разбавления водой, промывки эфиром и подкисления извлекают к-ту, которая при кипячении 4 часа с 20 *мл* CH_3COCl дает 3 *г* ангидрида α-(гексил-2)-β-метилглутаровой к-ты, т. кип. 116°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4635. И. Котляревский

7850. Получение диметилового эфира β-кетоадипиновой кислоты. Корман (Preparation of dimethyl β-ketoadipate. Korman Jerome), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 7, 848—849 (англ.)

Описан синтез диметилового эфира β-кетоадипиновой к-ты (**I, II** — к-та), который может быть выполнен в течение 1 дня. К смеси 1,23 *г-атома* Mg-стружки и 2,47 моля $CH_3COCH_2COOCH_3$ в 800 *мл* безводн. C_6H_6 прибавляют сразу 3,76 моля $CH_3OOCCH_2CH_2COCl$ и кипятят 3,5 часа, удаляя выделяющийся HCl (газ). Через 1,5 часа после начала р-ции прибавляют 7,5 *г* Mg-стружек, через 2,5 часа еще 15 *г*. Затем охлаждают, бензольный р-р декантируют насколько возможно и остаток обрабатывают водой и эфиром. Объединенные р-ры фильтруют, бензольно-эфирный слой промывают водой и р-ром $NaHCO_3$ высушивают, охлаждают до 0°, пропускают ток безводн. NH_3 (40 мин.), оставляют на 30 мин. при ~20°, промывают водой, высушивают и фракционируют. Выход **I** 37,8%, т. кип. 114—126°/0,8 *мм* (главная масса 119—120°), $n^{21}D$ 1,4414. Аналогичным образом может быть синтезирован диэтиловый эфир **II**, выход 25%. При нагревании эквимолярных кол-в **I** с $C_6H_5NHNH_2$ (~100°, 2 часа), образуется 1-фенил-3-(β-карбметоксиэтил)-пиразолон, выход 70%, т. пл. 79—80° (из этилацетата-петр. эф.). При омылении и декарбоксилировании **I** и последующей обработке полученного масла $NH_2CONHNH_2 \cdot HCl$ выделен семикарбазон левулиновой к-ты. Г. Браз

7851. Приготовление макроциклических диамидов. Штеттер, Маркс (Herstellung makrocyclischer Diamide. Stetter H., Marx Joachim), Angew. Chem., 1957, **69**, № 12, 439 (нем.)

Макроциклич. диамиды $\overline{OC(CH_2)_nCONH(CH_2)_mNH}$ (**I**) образуются при реакции хлорангидридов $ClCO(CH_2)_nCOCl$ (**II**) с диаминами $H_2N(CH_2)_2NH_2$ (**III**); отношение **II** : **III** = 1 : 2. Р-цию проводят, одновременно прибавляя бензольные р-ры **II** и **III** в реакционный сосуд при ~20°. Аланат Li восстанавливает **I** в соответствующие диимины; выход 70—85%. Получены **I** (перечислены *n*, *m*, выход **I** в %, т. пл. в°C): 2, 6, 54, 289; 3. 6, 68,4, 256; 4, 6, 76,5, 245; 5, 6, 77,6, 275; 6,6, 74,5, 232; 7, 6, 73,5, 241,5; 8, 6, 73, 227; 11, 6, 74,5, 222; 2, 4, 33,4, 154; 3,4, 35, 265; 4, 4, 49, 295; 5, 4, 67, 315; 6, 4, 73, 299; 7, 4, 73, 263; 8, 4, 74,5, 287; 4, 2, 24,3, 252; 8, 2, 78, 234. И. Мильштейн

7852. Синтез N-винилимидов посредством отщепления спиртов от эфиров. Фурукава, Ониси, Цурута (アミノエーテルの脱アルコールによるN-ビニルイミドの合成. 古川淳二, 大西章, 鶴田禎二), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 3, 350—353 (японск.)

Имиды N-α-этокси-(**I**) или N-α-бутоксиэтилянтарной к-ты (**II**) при нагревании с отгонкой в присутствии катализаторов (небольшое кол-во $NaHSO_4 \cdot H_2O$ или конц. H_2SO_4; 113—134°/6,5—9,5 *мм*) отщепляют этанол (или бутанол), давая N-винилимид янтарной к-ты (**III**), выход 74—79%, т. кип. 105—112°/9 *мм*, 106°/ /7,5 *мм*, т. пл. 48—49° (из сп.). **III** при нагревании с HCl (1 : 1; 100°, 3 часа) гидролизуется с образованием CH_3CHO и янтарной к-ты, выход 76%. В присутствии 1% перекиси бензоила **III** легко полимеризуется, образуя белый полимер, нерастворимый в ацетоне и C_6H_6. Подобно **III** N-α-этоксиэтилфталимид при нагревании (126—143°/22—23 *мм*) в присутствии $NaHSO_4$ дает N-винилфталимид, выход 65,1%, т. кип. 119—125°/6,5 *мм*, т. пл. 84° (из сп.). **I** получен из имида янтарной к-ты и этилвинилового эфира, выход 93—94%, т. кип. 124—125°/8 *мм*; аналогично получен **II**, выход 94%, т. кип. 135—138°/9 *мм*. Л. Яновская

7853. Изучение 2-цианбутадиена-1,3. I. Реакция между метилвинилкетоном и цианистым водородом. Танака, Мурата (メチルビニルケトンとシアン化水素との反應. 田中彌, 村田二郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1957, **60**, № 4, 433—435 (японск.)

Лучший выход (83,5%) циангидрина метилвинилкетона (**I**) получен при взаимодействии 70 *г* метилвинилкетона (**II**) с 50%-ным метанольным р-ром 27 *г* HCN в присутствии 0,5 *г* K_2CO_3 при т-ре от −9 до −12° в течение 160 мин. Замена K_2CO_3 на KCN, CH_3COONa, пиридин, CH_3ONa или амберлит IRa-400 снижает выход **I**. В случае KCN и CH_3ONa побочно образуется нитрил левулиновой к-ты (**III**), выход 4,5—5%. При ведении р-ции при т-ре > −5° выход **I** падает, а выход **III** увеличивается. При 20° **III** — главный продукт р-ции **II** с HCN, выход **III** 91,3%. В присутствии K_2CO_3 (т-ра > −5°) **I** изомеризуется в **III**. Л. Яновская

7854. Синтез и свойства одного алленового нитрила. Смит, Суэнсон (Synthesis and properties of an allenic nitrile. Smith Lee Irvin, Swenson Jack S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 11, 2962—2966 (англ.)

Описан синтез $H_3CCH{=}C{=}C(CN)CH_3$ (**I**). 2-оксипентин-3 (II) получен из метилацетилена, CH_3CHO и C_2H_5MgBr по Иоцичу (ЖРФХО, 1909, **41**, 529), выход 64%, т. кип. 50—55°/16 *мм*, $n^{25}D$ 1,4467, d_4^{20} 0,904. В смесь 1,19 моля **II**, 20 *мл* безводн. C_5H_5N и 500 *мл* эфира прибавляют 0,56 моля PBr_3 5 мин. при 0°, а затем 30 мин. при кипении, после чего нагревают 3 часа при 55°. Смесь обрабатывают льдом, выделяют 2-бромпентин-3 (III), выход 68%, т. кип. 41—44°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,4903, d_4^{20} 1,335. Смесь 0,48 моля безводн. Cu_2CN_2, 0,48 моля **III** и 71 *мл* C_6H_6 (перемешивание) нагревают при 120° 3,5—4 часа (до 90° в парах), фильтруют, отделяют смолу, перегоняют. Выделяют смесь **I** и 2-цианпентина-3 (IV), выход 32,5%, т. кип. 55—61°/20 *мм* (содержит ~50% **I**). Смесь растворяют в 50 *мл* сухого эфира и прибавляют (перемешивание) к 1,5 *г* CH_3ONa в 100 *мл* эфира, добавляют еще 3 *г* CH_3ONa (по 1,5 *г* через 10 мин.), охлаждают до 0° и через 10 мин. фильтруют. Из фильтрата выделяют **I**, выход (неочищ.) 28%, т. кип. 55°/19 *мм*, 39°/8 *мм*, 31°/3,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4650, d_4^{25} 0,0860. Ступенчатым восстановлением над скелетным Ni и гидролизом с помощью KOH-H_2O_2 **I** превращают в 2-метилпентанамид, т. пл. 77—80°. При взаимодействии **I** с металлоорганич. соединениями образуются высококипящие полимеры. Все т-ры плавления исправлены, т-ры кипения не исправлены.

Е. Караулова

7855. **Реакция N_2O_4 с алкинами. Фриман, Эммонс** (The reaction of dinitrogen tetroxide with acetylenes. Freeman Jeremian P., Emmons William D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 7, 1712-1716 (англ.)

Изучалось действие N_2O_4 на бутин-2 (**I**), гексин-3 (II) и гексин-2 (**III**); из **I** получены *цис*-(**IV**) и *транс*-2,3-динитробутен-2 (**V**), CH_3COOH, диацетил (**VI**), из II – *цис*-(**VII**) и *транс*-3,4-динитрогексен-3 (**VIII**), C_2H_5COOH, дипропионил (**IX**), 4,4-динитрогексанон-3 (**X**) и из III – смесь динитроолефинов. Установлено, что неустойчивость образующихся смесей продуктов является следствием образования динитрокетонов, которые удаляются из смеси щел. обработкой. Взаимодействием фенилацетилена (**XI**) с NO_2Cl получены α,α-дихлорацетофенон (**XII**), α-хлор-β-нитростирол (**XIII**) и C_6H_5COOH. Обсуждаются вопросы стереохимии получения динитроолефинов и возможный механизм р-ций. К 0,36 моля N_2O_4 в 250 *мл* эфира при т-ре от 0 до —10° прибавляли 0,2 моля **I**, через 12 час. промывали р-ром Na_2CO_3. Выделены: **V**, выход 34%, т. кип. 70—72/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4678, d_4^{25} 1,2654 (при р-ции с $C_6H_5NH_2$ дает 2-нитро-3-анилинобутен-2, т. пл. 103—104°), и **IV**, выход 7%, т. кип. 96—100°/1,5 *мм*, т. пл. 25—27° (из сп.), $n^{20}D$ 1,4776, d_4^{25} 1,2748. Из непромытого продукта р-ции I с N_2O_4 выделены CH_3COOH и **VI**, диоксим, т. пл. 232—234°, и с помощью ИК-спектра установлено присутствие 3,3-динитробутанона-2. Аналогично из 0,73 моля N_2O_4 в 300 *мл* эфира и 0,5 моля **II** получены: C_2H_5COOH, выход 6%; **IX**, выход 16%, т. кип. 123—125°/760 *мм*, 63—64°/64 *мм*, $n^{20}D$ 1,4100, d_4^{20} 0,9392; хиноксалиновое производное, т. пл. 50—52°; диоксим, т. пл. 196—197°; *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 292° (разл.; из нитробензола); **VIII**, выход 31%, т. кип. 53—55°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4640, $n^{35}D$ 1,4585; **X**, выход 8%, т. кип. 69—71°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4548; **VII**, т. кип. 44—52°/0,1 *мм*, т. пл. 29—31° (из сп.), $n^{35}D$ 1,4692. При перегонке продукта р-ции 0,37 моля N_2O_4 и 0,35 моля **III**, промытого водой и содой, получена смесь динитроолефинов, выход 23%, т. кип. 50—58°/0,6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4587—1,4598. К р-ру 1 моля NO_2Cl в 500 *мл* эфира прибавляли 0,75 моля **XI**, смесь оставляли на ночь. Из продуктов р-ции выделены: C_6H_5COOH 3 *г*, **XII**, выход 9%, т. кип. 45—64°/0,3 *мм*, *бис*-динитрофенилгидразон, т. пл. 292—294°, и **XIII**, выход 34%, т. пл. 54—55° (из петр. эф.), **XIII** с $C_6H_5NH_2$ дает α-анилино-β-нитростирол, т. пл. 125—127° (из сп.). Приведены ИК-спектры **VIII** и **VII**.

К. Пузицкий

7856. **Реакция 2-алкиламиноэтанолов с эфирами акриловой и метакриловой кислоты, катализируемая основаниями. Симс, Де-Бенневилл, Кресги** (Base-catalyzed reaction of 2-alkylaminoethanols with acrylic and methacrylic esters. Sims Homer J., De Benneville Peter L., Kresge A. J.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 7, 787—789 (англ.)

Направление р-ции 2-алкиламиноэтанолов $RNHCH_2CH_2OH$ (I) с эфирами акриловой и метакриловой к-т зависит от природы алкила. Если алкил — третичный радикал, происходит переэтерификация с образованием *трет*-алкиламиноэтилакрилатов и метакрилатов; с менее разветвленными 2-алкиламиноэтанолами преобладает побочная р-ция — образование амидов. От смеси 1 моля $CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3$, 0,5 моля **I** (R = *трет*-C_4H_9), 6,7 *г* ди-β-нафтола и 1 *г* (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ медленно отгоняют CH_3OH; перегонкой остатка выделяют $CH_2{=}C(R')COOCH_2CH_2NHR$ (**II**) [$R = CH_3$, $R' = C(CH_3)_3$], выход (неочищ.) 80%, т. кип. 100—105°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,4401, d_4^{25} 0,9165. Аналогично получены II (приведены R, R′, выход II в %, т. кип. в °С/12 *мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}): $(CH_3)_3C$, H, 66, 84—87, 1,4396, 0,9305; $(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_2$, H, 43, 129—131, 1,4520, 0,9175; $(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_2$, CH_3, 63, 135—138, 1,4535, 0,9130. **II** при добавке азоизобутиронитрила полимеризуется.

Е. Караулова

7857. **Химия винилацетилена. Сообщение III. Аминометилирование метил-β-алкоксиэтилкетонов. Вартанян С. А., Жамагорцян В. Н., Месропян Э. Г.,** Изв. АН АрмССР. Сер. хим. н., 1957, **10**, № 1, 65—70 (рез. арм.)

Показано, что при аминометилировании $CH_3COCH_2CH_2OR$ (I) (см. РЖХим, 1955, 51831) р-ция идет по метиленовой группе кетона. При взаимодействии **I**, CH_2O и $R_2'NH \cdot HCl$ получаются $CH_3COCH_2CH_2NR_2'$ (**II**), $CH_3COC({=}CH_2)CH_2NR'_2$ (**III**) и $CH_3COCH(CH_2OR)CH_2NR'_2$ (**IV**). Образование **II** объясняется отщеплением спирта от **I** и присоединением R'_2NH к метилвинилкетону. **III** образуется в результате отщепления спирта от **IV**. При аминолизе **IV** действием $R''NH$ образуются $CH_3COCH(CH_2NR'_2)CH_2NR''_2$ (**V**). 50 *г* **I** ($R = CH_3$), 40 *г* $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ и 35 *мл* 40%-ного р-ра CH_2O кипятят 3 часа, экстрагируют эфиром. К водн. р-ру добавляют K_2CO_3, экстрагируют эфиром. Выделено 23,5 *г* смеси аминокетонов, при разгонке которой (46 *г*) получено 12 *г* **II** ($R' = CH_3$), т. кип. 53—54°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4350, d_4^{20} 0,891; пикрат, т. пл. 107°, 13 *г* **III** ($R' = CH_3$), т. кип. 72—73°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4435, d_4^{20} 0,9005; пикрат, т. пл. 120—121° (из сп.), и 16,5 *г* **IV** ($R = R' = CH_3$), т. кип. 76—77°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4455, d_4^{20} 0,9211. Из 40 *г* **I** ($R = C_2H_5$), 28 *г* $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ и 55 *г* 20%-ного р-ра CH_2O (10 час., 100°) получено 22 *г* смеси аминокетонов, при разгонке которой получено 12 *г* **II** ($R' = CH_3$) и 8 *г* **IV** ($R = C_2H_5$, $R' = CH_3$), т. кип. 95—101°/18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4420, d_4^{20} 0,9021; пикрат, т. пл. 98° (из сп.). Из 35 *г* **I** (R = *н*-C_4H_9), 14 *г* $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ и 25 *мл* 40%-ного р-ра CH_2O (8 час., 100°) получено 12 *г* **II** ($R' = CH_3$) и 8 *г* **IV** (R = *н*-C_4H_9, $R' = CH_3$), т. кип. 97—100°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4342, d_4^{20} 0,8972; пикрат, т. пл. 121—122°. Смесь 10 *г* **IV** ($R = R' = CH_3$), 20 *г* **III** ($R' = CH_3$) и 54 *мл* 30%-ного р-ра $(CH_3)_2NH$ нагревают (1 час, 60—65°), получают 20 *г* **V** ($R' = R'' = CH_3$), т. кип. 83—84°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4479, d_4^{20} 0,8873; пикрат, т. пл. 130—131°; оксалат, т. пл. 152°; хлоргидрат, т. пл. 172—173°. Аналогично из 9 *г* **III** ($R' = CH_3$) и 8 *мл* 30%-ного р-ра $(CH_3)_2NH$ получают 7 *г* **V** ($R' = R'' = CH_3$). Из 7 *г* **IV** ($R = C_2H_5$, $R' = CH_3$) и 10 *мл* 32%-ного р-ра $(CH_3)_2NH$ (60°, 1 час) получено 6 *г* **V** ($R' = R'' = CH_3$). Нагреванием (1 час, 60°) 12,5 *г* смеси **III** ($R' = C_2H_5$) и **IV** ($R' = C_2H_5$) с 15 *г* 30%-ного р-ра $(CH_3)_2NH$ получено 8,5 *г* **V** ($R' = C_2H_5$, $R'' = CH_3$), т. кип. 83—86°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4452, d_4^{20} 0,8939; пикрат, т. пл. 120° (из сп.). Смесь 5,2 *г* **III** ($R' = CH_3$), 7 *г* **IV** ($R = R' = CH_3$), 9 *г* диэтиламина и 5 *мл* воды нагрева-

ют в запаянной ампуле (3 часа, 60°), получено 7 *г* **V** ($R' = C_2H_5$, $R'' = CH_3$). И. Мильштейн

7858. Гидразинолиз ε-капролактама. Адамек, Клицнар, Новотный (Hydrazinolysa ε-kaprolaktamu. Adámek Milan, Klicnar Jiří, Novotný Alois), Chem. listy, 1957, **51**, № 1, 175—176 (чешск.)

$H_2N(CH_2)_5CONHNH_2$ (**I**) получен гидразинолизом ε-капролактама (**II**) и выделен в свободном состоянии или в форме рейнеката. 0,1 моля **II**, 0,12 моля $NH_2NH_2 \cdot H_2SO_4$ и 80 *г* безводн. NH_2NH_2 (**III**) кипятят 12 час., отгоняют **III** при 40° (вакуум), остаток 2 часа кипятят с 100 *мл* петр. эфира, высушивают в вакууме, оставляют 6 дней над 18 *г* BaO в 20 *мл* воды. Из фильтрата удаляют $BaSO_4$, воду и **III**. Снова извлекают петр. эфиром **II**, остаток через 30 дней при т-ре от —10 до —30° кристаллизуется. 10 *г* неочищ. **I** извлекают 14 час. 110 *мл* бзл., выход **I** 21%, т. пл. 109—110°. 3,25 *г* неочищ. **I** в 35 *мл* воды добавляют к 9,6 *г* соли Рейнеке в 196 *мл* воды и подкисляют, выход рейнеката $C_6H_{15}ON_3 \cdot C_4H_6N_6S_4Cr$ 63%, т. разл. 137—139°. 0,3 *г* **I** и 0,34 *г* *n*-$BrC_6H_4COCH_3$ кипятят в спирт. р-ре 3 часа, получают 0,33 *г* $H_2N(CH_2)_5CONHN{=}C(CH_3)C_6H_4Br$, т. пл. 225—226°. B. Meloun

7859. Синтез ε-диаминов. Сане, Фреон (Préparation des ε-diamines. Samné Suzanne m-me, Fréon Pierre), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 25, 3067—3069 (франц.)

1,6-диамины $RCH(NH_2)(CH_2)_4CH(NH_2)R$ легко получаются восстановлением 1,6-диоксимов $LiAlH_4$ (кипячение в тетрагидрофуране (**I**) или эфире, разложение р-ром сегнетовой соли и насыщение HCl-газом эфирного экстракта (метод А) или гидрированием над скелетным Ni в спирте или **I** при 18° и 1 *ат*) (метод Б). Получены диоксимы (приведены R, выход в %, т. пл. в °C): C_2H_5, 95, 99; C_4H_9, 99, 115; C_6H_5, 90, 230; $C_6H_5CH_2CH_2$ 85, 168, и диамины (приведены R, метод, р-ритель, выход в %, т. пл. в °C дихлоргидрата): C_2H_5, Б, спирт, 35, 290; C_4H_9, А, эфир, 85, 270; $C_6H_5CH_2CH_2$, А, **I**, 71, 230. При $R = C_6H_5$ диоксим не восстанавливается вследствие нерастворимости. И. Котляревский

7860. Реакция дициана с органическими соединениями. IX. Аллиламины. Вудберн, Чжи Чжэнь-мин, Торп (Reaction of cyanogen with organic compounds. IX. Allyl amines. Woodburn Henry M., Chin Chen Ming, Thorpe Donald H.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 7, 846—847 (англ.)

При действии $(CN)_2$ (**I**) на аллиламин (**II**) и диаллиламин (**III**) образуются соответственно *симм*-диаллилоксамидин (**IV**) и N-диаллилцианформамидин (**V**). **IV** дает с Br_2 *симм-бис*-(2,3-дибромпропил)-оксамидин (**VI**), а с **V** — смолу. В р-р 10 *г* **II** в 25 *мл* петр. эфира пропускали **I** при 0°. Осадок насыщали в эфире HCl. Выход **IV** · 2HCl 39%, т. пл. 260° (разл.). **IV**, т. пл. 65—75°, при хранении разлагается. В р-р 20 *г* **III** в 40 *мл* этилацетата пропускали **I** при 40° до появления желтой окраски. Через 2 дня (при 0°) нагревали до 75° и перегоняли. Выход **V** 67%, т. кип. 102—104°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4903. **V** · HCl, т. пл. 136—138° (разл.). Р-р **IV** · 2HCl в воде бромируют Br_2, т. пл. **VI** · 2HCl 21°. Сообщение VIII см. РЖХим, 1955, 23642. К. Пузицкий

7861. Применение гидрида натрия в алкилировании уретанов. Данли, Лукин (Use of sodium hydride in alkylation of urethans. Dannley Ralph L., Lukin Marvin), J. Organ Chem., 1957, **22**, № 3, 268—270 (англ.)

В присутствии NaH уретаны $R^1NHCOOC_2H_5$ (**I**) алкилируются первичными (но не вторичными) галоидалкилами RX и $C_6H_5CH_2Cl$ (**II**), образуя $RR'NCOOC_2H_5$ (**III**) (всюду **а** $R' = CH_3$, **б** $R' = C_6H_5$). Смесь 0,7 моля **Iа**, 1,4 моля *н*-C_4H_9Br и 0,8 моля NaH кипятят 10,5 часа, при перегонке фильтрата получают 82% **IIIа**, $R = C_4H_9$, т. кип. 91°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4255, d_{25}^{25} 0,9159. Так же **Iа** и **II** (18 час., 120°) дают (смесь разбавлена 10 *мл* сп. и 0,2 *л* воды) 61% **IIIа**, $R = C_6H_5CH_2$, т. кип. 100—101°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5052, d_{25}^{25} 1,049. Кипятят 24 часа 33 *г* **Iб**, 5,28 *г* NaH, 31,6 *г* **II** и 0,2 *л* ксилола, выход **IIIб**, $R = C_6H_5CH_2$, 75%, т. кип. 135—136°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5677, d_{25}^{25} 1,099. 82,5 *г* **Iб**, 76,5 *г* $CH_2{=}CHCH_2Cl$, 12,65 *г* NaH и 150 *г* $HCON(CH_3)_2$ кипятят 6 час., добавляют 10 *мл* спирта и 180 *мл* $CHCl_3$, промывают 700 *мл* воды и фракцию 98—102°/1,5 *мм* кипятят в C_6H_6 3 часа с 5 *г* NaH, выход **IIIб**, $R = C_3H_5$, 93%, т. кип. 115—116°/4,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5159, d_{25}^{25} 1,046. Кипятят 12 час. 10 *г* **I**, $R = C_3F_7$, с 0,041 моля NaH и 0,117 моля *н*-C_4H_9Br, гидролизом влажным эфиром получают 16% $C_2F_5CONHCOOC_2H_5$, т. пл. 60—61°; $C_2F_5CONHCONH_2$, т. пл. 95—96°. И. К.

7862. Синтез N,N′-*бис*-(α-галоидацил)-гидразинов. Крёйцбергер (Preparation of N,N-*bis*(α-haloacyl) hydrazines. Kreutzberger Alfred), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 6, 679—681 (англ.)

$NH_2NH_2 \cdot H_2O$ (**I**) ацилируется RCHXCOX или лучше $(RCHXCO)_2O$ (X = галоид), образуя в-ва RCHXCONHNHCOCHXR (**II**), 8,3 *г* **I** прибавляют при 0° к 63 *г* $C_6H_5CHClCOCl$ в 200 *мл* этилацетата (**III**), из осадка горячим **III** извлекают 48,5% **II**, $R = C_6H_5$, X = Cl, т. пл. 227—228°. Так же получены **II** (R, X, выход в %, т. пл. в °C): CH_3, Br, 19,2, 221—222; C_2H_5, Br, 27,7, 240; H, Cl (р-ция в хлф.), 21,7, 172—173°. Из $C_6H_5CH_2COCl$ и **I** без р-рителя получен **II**, $R = C_6H_5$, X = H, выход 28,2%, т. пл. 243°. И. Котляревский

7863. Реакция Манниха между 2,2-динитроалканолами-1 и аммиаком, глицином и гидразином. Франкел, Клагер (The Mannich reaction of 2,2-dinitro-1-alkanols with ammonia, glycine and hydrazine. Frankel Milton B., Klager Karl), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 11, 2953—2956 (англ.)

Взаимодействие 2,2-динитроалканолов-1 (**I**) с NH_3, NH_2NH_2 и глицином (**II**) по Манниху сильно зависит от щелочности среды. Так с NH_3 **I** не реагируют в р-ре NaOH и количественно реагируют в буферных р-рах. Конденсация **I** с **II** при pH 7 приводит к монозамещ. продуктам, а при pH 9 к дизамещенным. Р-ция метилового эфира 5-окси-4,4-динитропентановой к-ты (**III**) с **II** приводит к 5,5-динитропиперидон-2-N-уксусной к-те (**IV**). 2,2-динитропропанола (**V**) и NH_2NH_2 дают *бис*-N,N′-(2,2-динитропропил)-гидразин. При нагревании (20 мин., 60°) смеси 0,18 моля 2,2-динитробутанола, 50 *мл* воды и 0,39 моля CH_3COONH_4 (**VI**) получают 99% 3,3,7,7-тетранитро-5-азанонана, т. пл. 66—67° (из *изо*-C_3H_7OH). Также из 0,13 моля **III** и 0,39 моля **VI** получают 88,6% диметилового эфира 4,4,8,8-тетранитро-6-азаундекандиовой-1,11 к-ты, т. пл. 79—80° (из CH_3OH). Смесь 0,1 моля хлоргидрата метилглицина, 65 *мл* воды, 0,1 моля **V** и 0,1 моля CH_3COONa нагревают 1 час при 70—85°, CH_2Cl_2 извлекают 77,3% метилового эфира 5,5-динитро-3-азагексановой к-ты, который при перемешивании (10 мин., 0—5°) со смесью $(CH_3CO)_2O$ и 99%-ной HNO_3 дает 61,4% соответствующего нитразапроизводного, т. пл. 80—81° (из *изо*-C_3H_7OH). Р-р 0,1 моля **II**, 0,1 моля NaOH и 0,1 моля **V** в 50 *мл* воды через 12 час. подкисляют разб. H_2SO_4, выпадает 92% *бис*-(2,2-динитропропил)-глицина, т. пл. 123—124° (из водн. CH_3OH); метиловый эфир, выход 67,3%, т. пл. 94—95° (из CH_3OH-эф.); хлорангидрид, выход 50%, т. пл. 64—65° (из $CHCl_3$). После 12 час. стояния р-ра **II**, NaOH и **III** (по 0,1 моля) в 50 *мл* воды и подкисления разб. H_2SO_4 получают 61,5% **IV**, т. пл. 128—130° (из водн. CH_3OH); метиловый эфир, выход 75,8%, т. пл. 126—130° (из CH_3OH). К р-ру 52 *г* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ и 75 *мл* лед. CH_3COOH в 300 *мл* воды при 60° за 15 мин. добавляют р-р 0,33 моля **V** в 150 *мл* CH_3OH, через 1 час (60°) получают 73% *бис*-(2,2-динитропропил)-гидразина (**VII**), т. пл. 85—86° (из $CHCl_3$).

К р-ру 0,017 моля VII в 50 *мл* CH_3OH при 0—5° прибавляют Br_2 до прекращения обесцвечивания, получают 46,3% азо-(2,2-динитропропана), т. пл. 101—101,5° (из CH_3OH). И. Котляревский

7864. **Триазены. Починок.** (Триазени. Починок В. Я.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1956, 13, № 13, 175—203 (укр.)

Обзор работ кафедры органич. химии Киевского ун-та за 1939—1941 и 1946—1953 гг. по химии триазенов RN=NNHR′ (I). Детально изучены магниевый синтез I; превращения жирноароматич. I с целью применения их для алкилирования к-т, фенолов, меркаптанов, спиртов и соединений с активным H; разложение триазеноспиртов RN=NN(OH)R′ к-тами с образованием кетонов; пригодность I для определения катионов металлов и получения азоцианиновых красителей. Библ. 49 назв. П. Соков

7865. **Новый метод получения тионилхлоридов. Дугласс, Пул** (A new method for the preparation of sulfinyl chlorides. Douglass Irwin B., Poole Donald R.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 5, 536—537 (англ.)

S-содержащие трихлориды вида $RSCl_3$ (I) легко реагируют с водой, спиртами и карбоновыми к-тами (в мол. отношении к I = 1 : 1), образуя соответствующие тионилхлориды RS(O)Cl (II). I получают хлорированием RSH или $(RS)_2$ в р-ре CH_2Cl_2 при т-ре примерно от —40 до —60° (до появления оранжевого окрашивания); к полученному р-ру I в CH_2Cl_2 прибавляют эквимолярное кол-во воды, спирта (CH_3OH, C_2H_5OH или *н*-C_4H_9OH) или к-ты (CH_3COOH или C_6H_5COOH) и постепенно поднимают т-ру, р-ция начинается примерно при —15° и быстро ускоряется с ростом т-ры; из продуктов р-ции фракционированием в вакууме выделяют II (перечисляются *R*, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}): CH_3, 89, 57/32, 1,5038, 1,3706; C_2H_5, 95, 56/15, 1,4954, 1,2685; *н*-C_3H_7, 80, 66/12, 1,4864, 1,1912; *изо*-C_3H_7, 74, 77/36, 1,486, 1,2193; *н*-C_4H_9, 86, 76/7, 1,4849, 1,1466; *н*-C_5H_{11}, 92, 85/7, 1,4829, 1,1220; C_6H_5, 92, 111—114/8, 1,577, 1,347. О. Нефёдов

7866. **Реакция тритианов с сульфенилхлоридами. Петров К. А., Сокольский Г. А.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 8, 2099—2100

Тример тиоформальдегида $(CH_2S)_3$ (I) реагирует с RSCl (II) в CCl_4 с образованием α-хлорметилсульфидов $RSCH_2Cl$ (III). Р-р II в 5-кратном объеме безводн. CCl_4 медленно прибавляют к теоретич. кол-ву порошка I, через 30 мин. выдержки смесь нагревают 1 час при 50—60°, осадок отделяют, из р-ра при разгонке выделяют III (приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): C_2H_5, 37, 51—53/17, 1,5276, 1,3734; $ClCH_2CH_2$, 49, 74—76/12, 1,5281, 1,3300; $C_6H_5CH_2$, 75,5, 105—106/6, 1,5857, 1,1915. И. Цветкова

7867. **Синтез и свойства тиокетонов. Петренко Л. П.**, Тр. Воронежск. ун-та, 1956, **40**, 143—149

При действии H_2S на метилпропилкетон (I) образуются моно-, ди- и три-(метилпропилтиокетоны): RCSR′ (II), RR′CSC(R)(R′)S (III), RR′CSC(R)(R′)S-C(R)(R′)S (IV) (R = CH_3, R′ = C_3H_7). H_2S с хлорацетоном (V) и диацетонилсульфидом $CH_3COCH_2SCH_2COCH_3$ (VI) образует дитиодиацетонилсульфид $CH_3CSCH_2SCH_2CSCH_3$ (VII). Тиокетоны окисляются $KMnO_4$ или H_2O_2 в сульфоны, а с солями тяжелых металлов образуют кристаллич. комплексы. Дитиоацетон (VIII) и тритиоацетон (IX) с хлором в зависимости от условий дают α-хлоризопропилсульфохлорид (X) или изопропилсульфокислоту. В смесь 50 *г* I (т. кип. 100—101°, d_4^{20} 0,808) и 50 *мл* конц. HCl (к-ты) 10—12 час. при —10° пропускают ток H_2S и HCl (газа), при разбавлении водой выделяют 57,8 *г* смеси II (т. кип. 67—68°/6 *мм*, d_4^{20} 1,002), III (т. кип. 137—138°/6 *мм*, d_4^{20} 1,077) и IV, т. пл. 118°. При кипячении 2 часа смеси 3 *г* III, 20 *мл* лед. CH_3COOH и 10 *мл* пергидрола получают 1,51 *г* дисульфона III, темнеющего при 230°, т. возг. 340°. При стоянии 10—12 час. 2 *г* III с 20 *мл* насыщ. р-ра $HgCl_2$ в спирте выпадает комплекс, который промывают горячим спиртом. VII (т. кип. 220°/760 *мм* (разл.), 105°/10 *мм*, $n^{15}D$ 1,5873, d_{15}^{15} 1,223) получен с выходом 20,5% при пропускании H_2S (5—6 час.) в смесь 75 *г* V и 75 *мл* конц. HCl (к-ты). При пропускании H_2S (2 часа, 5—6°) в смесь VI с конц. HCl (к-той) получен VII, выход 33,5%. VI получен с выходом 40% при смешении (—5—+7°) спирт. р-ров 19 *г* V и 9 *г* Na_2S с последующей отгонкой спирта от фильтрата, т. пл. 47° (из петр. эф.). Трисульфон VII получают так же, как дисульфон III, т. возг. 370° (разл.). VII дает комплекс со спирт. р-ром $HgCl_2$. IX, т. пл. 24°, полученный подобно IV при пропускании H_2S в смесь ацетона и HCl (к-ты), при 5—10°, при продолжительном нагревании до 200° дает VIII, т. кип. 181—185°, d_{15}^{15} 1,033. При пропускании Cl_2 в смесь 20 *г* IX (или VIII) и 70 *мл* воды (3—4 часа, т-ра от —5 до +6°) выделяется 15,5% X, т. кип. 52—55°/7 *мм*, 60—63°/10 *мм*, $n^{15}D$ 1,5103, d_{15}^{15} 1,4790. Так же, как X, бромированием IX (или VIII) получен α-бромизопропилсульфобромид, выход 18%, т. кип. 54—58°/5 *мм*. И. Котляревский

7868. **Эфиры тиосернистой кислоты. Циннер** (Ester der thioschwefligen Säure. Zinner C.), Angew. Chem., 1957, **69**, № 15, 508 (нем.)

Эфиры тиосернистой к-ты ROS(O)SR′ (I) образуются при р-ции эфиров хлорсульфиновой к-ты ROS(O)Cl (II) с меркаптанами R′SH в присутствии пиридина (III). При действии $SOCl_2$ I расщепляются на II и эфиры хлортиосульфиновой к-ты R′SS(O)Cl (IV). IV не перегоняются; после удаления из реакционной среды II они реагируют со спиртами, образуя I. Последние расщепляются $J_2 + H_2O$ на дисульфиды R′SSR′ и алкилсерные к-ты $ROSO_3H$. II в отсутствие III при действии $C_6H_5CH_2SH$ (V) разлагаются на диалкилсульфиты ROS(O)OR и $SOCl_2$. V окисляется $SOCl_2$ и дибензил- ди- и трисульфид. Получены I (указаны R, R′ т. кип. в °С/*мм*): CH_3, CH_3, 59/16; CH_3, C_2H_5, 64—66/12; C_2H_5, CH_3, 64—66/12; C_2H_5, C_2H_5, 88/20; CH_3, $C_6H_5CH_2$, 95—100/0,01; C_2H_5, $C_6H_5CH_2$, 100—110/0,01. И. Мильштейн

7869. **Реакция циклопропана с алюмогидридом лития. Типпер, Уокер** (The reaction of cyclopropane and lithium aluminium hydride. Tipper C. F. H., Walker D. A.), Chemistry and Industry, 1957, № 23, 730 (англ.)

Эфирный р-р $LiAlH_4$ при 25° медленно реагирует с циклопропаном (I) (1 *л* р-ра (конц-ия ~ 0,05—0,2 моля $LiAlH_4$ в *л*) абсорбирует 20—50 *мл* I в 1 мин.) с образованием $(C_3H_7)_3Al$. Прибавление к эфирному р-ру $LiAlH_4$ р-рителей с более высокой т-рой кипения (напр., C_6H_6) полностью ингибирует р-цию с I, с тетрагидрофураном р-ция идет очень вяло При взаимодействии эфирного р-ра $LiAlH_4$ с I (24 часа при 100° в запаянной ампуле) наряду с $(C_3H_7)_3Al$ образуется очень незначительное кол-во высших Al-алкилов. Л. Хейфиц

7870. **Эффекты сопряжения в ряду циклопропана. Стереоспецифический синтез и свойства амида *транс*-2-фенил-3,3-диметилциклопропанкарбоновой кислоты. Перолд** (Conjugation effects in the cyclopropane series. The unambiguous synthesis and properties of *trans*-2-phenyl-3,3-dimethylcycloprpanecarboxamide. Perold G. W.), J. S. Afric. Chem. Inst., 1957, **10**, № 1, 11—15 (англ.; рез. африк.)

Амид *транс*-2-фенил-3,3-диметилциклопропанкарбоновой к-ты (I) (II — к-та) синтезирован путем присоединения 2-диазопропана (III) к этиловому эфиру корич-

ной к-ты (IV). Строение I доказано озонированием II с последующим окислением H_2O_2 в *транс*-карбоновую к-ту. УФ-спектры I, II и этилового эфира II (V) и рассмотрение мол. моделей этих в-в указывают на наличие в них копланарной сопряженной системы, образованной бензольным ядром, циклопропановым кольцом и CO-группой. К р-ру III в толуоле (приготовлен из 15,0 *г* гидразона ацетона и 50 *мл* толуола действием 52,5 *г* HgO) при т-ре $< 0°$ прибавляют 10 *г* IV, причем т-ра самопроизвольно повышается до 45°. Через ~ 12 час. смесь фильтруют через силикагель, р-ритель отгоняют, остаток (15,5 *г*) за 80 мин. нагревают от 160° до 270° и получают V, выход 7,7 *г*, т. кип. 85—93° (т-ра бани)/0,001 *мм*, $n^{20}D$ 1,5091. Кипячением 17 час. V с водно-спирт. р-ром KOH получают II (выход 4,3 *г* из 5,07 *г* V), которую кипятят 100 мин. с 20 *мл* $SOCl_2$, образовавшийся хлоргидрид обрабатывают 35 *мл* конц. NH_4OH и получают I, выход 2,64 *г* (после возгонки), т. пл. 140° (из водн. сп. и бзл.-лигр.). Смесь 430 *мг* I кипятят 20 час. с р-ром KOH, получают II, выход 435 *мг*, т. пл. 103° (из бзл.-петр. эф.). Приведены УФ-спектры I, II и V. В. Андреев

7871. Присоединение диазоуксусного эфира к эфирам сорбиновой кислоты. Поправка. Этлингер, Харпер, Кеннеди (The addition of ethyl diazoacetate to sorbic esters: a correction. Ettlinger Martin G., Harper S. H., Kennedy Flynt), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 922—923 (англ.)

Каталитическое гидрирование к-ты Фейста приводит к 3-метилциклопропандикарбоновой-1,2 к-те (I) с т. пл. 138 и 150° (диморфизм), имеющей *транс*-конфигурацию, и идентичной с к-той, полученной при озонолизе аддукта с т. пл. 195°, образующегося при присоединении диазоуксусного эфира (II) к метиловому эфиру сорбиновой к-ты (III). Отсюда следует, что этот аддукт имеет конфигурацию не (Iа), как предлагалось ранее (РЖХим, 1957, 41029), а конфигурацию (Iб) или

COOH, H, X, Y, Z, R

Iа X = H, Y = CH_3, Z = CH=CHCOOH, R = H;
б X = CH_3, Y = H, Z = H, R = CH=CHCOOH;
в X = H, Y = CH_3, Z = H, R = CH=CHCOOH;
г X = CH_3, Y = H, Z = CH=CHCOOH, R = H

(Iв), причем конфигурация Iб более вероятна, так как вопреки ранее сделанному заключению (см. ссылку выше), присоединение II к двойной связи III идет без инверсии при γ- или δ-атомах. Идентичность *транс*-3-метилциклопропан-*цис*-дикарбоновой-1,2 к-ты (т. пл. 140°; ангидрид, т. пл. 80°) с к-той, образующейся при деградации аддукта II к III с т. пл. 184°, показывает, что этот аддукт имеет конфигурацию Iа, а не (Iг), как принималось ранее (см. ссылку). Л. Хейфиц

7872. Новая реакция диазоуксусного эфира с ацетиленовым углеводородом. Синтез производного циклопропена. Дьяконов И. А., Комендантов М. И., Вестн. Ленингр. ун-та, 1956, № 22, 166—169

$C_6H_5C{\equiv}CCH_3$ (I) (1 моль) с $N_2CHCOOC_2H_5$ (II) (1,5 моля) в циклогексане в присутствии $CuSO_4$ в токе N_2 дает смесь из этилового эфира 2-фенил-3-метилциклопропен-2-карбоновой к-ты (III) (выход 41,8%, $n^{20}D$ 1,5680, d_4^{20} 1,082) и диэтилового эфира 2-фенил-4-метилциклобутен-1-дикарбоновой-1,3 к-ты (IV — эфир; V — к-та), выход 13,4%, $n^{20}D$ 1,5230, d_4^{20} 1,0948. Попутно за счет разложения II получается $C_2H_5OCOCH{=}CHCOOC_2H_5$ (VI) и 24,5% I возвращается неизменным. При взаимодействии I и II в присутствии медной бронзы получается лишь VI. III термически неустойчив, на воздухе быстро изменяется. Строение III подтверждается: а) гидрированием над Pt в этиловый эфир 2-фенил-3-метилциклопропанкарбоновой к-ты (VII — эфир; VIII — к-та) (по-видимому, смесь стереоизомеров, $n^{20}D$ 1,5097, d_4^{20} 1,0341), омылением которого получена VIII, т. пл. 48—49°. VIII получена встречным синтезом из II и $C_6H_5CH{=}CHCH_3$ с последующим омылением образовавшегося эфира; б) отсутствием CH_2O среди продуктов озонолиза III; в) данными ИК- и УФ-спектров. Строение IV подтверждается: а) омылением в V, т. пл. 181—182°; б) гидрированием над Pt в диэтиловый эфир 2-фенил-4-метилциклобутандикарбоновой-1,3 к-ты (IX — к-та) ($n^{20}D$ 1,5070, d_4^{20} 1,0848), омылением которого получена IX, т. пл. 184—185°; в) данными ИК-спектра. Авторы отмечают, что положение двойной связи в III и IV и положение заместителей в IV не является строго доказанным. Приведены ИК- и УФ-спектры III, ИК-спектры IV и VII. В. Дашунин

7873. Синтез 2-циклобутилбутана и 3-циклобутилпентана. Казанский Б. А., Лукина М. Ю., Нахапетян Л. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 6, 692—696

Дегидратация метилэтилциклобутилкарбинола (I) и диэтилциклобутилкарбинола (II) нагреванием с несколькими каплями конц. H_2SO_4 протекает с сохранением 4-членного кольца и приводит после гидрирования над Pt/C в спирте к 2-циклобутилбутану (III) (т. кип. 123,0°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4207, d_4^{20} 0,7612) и соответственно к 3-циклобутилпентану (IV), т. кип. 148,7°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4308, d_4^{20} 0,7815. Сравнение изопропилциклобутана (V) с III и IV, а также диметилциклобутилкарбинола (VI) с I и II показывает, что с усложнением боковой цепи величина инкремента MR_D постепенно снижается (с 0,48 для V до 0,21 для IV и с 0,19 для VI до 0,01 для II). Циклобутанкарбоновая к-та (VII) с 2-кратным по объему кол-вом лед. CH_3COOH пропускалась при 410° (16 *мл/час*) над MnO, выход метилциклобутилкетона (VIII) 63,2%, т. кип. 134—136°/752 *мм*, $n^{20}D$ 1,4320, d_4^{20} 0,9013. VIII с C_2H_5MgBr дает I, выход 83%, т. кип. 164—165°/746 *мм*, $n^{20}D$ 1,4520, d_4^{20} 0,8976. Этиловый эфир VIII (выход 97%, считая на VIII, т. кип. 147,5—149°/746 *мм*, $n^{20}D$ 1,4263, d_4^{20} 0,9549) с C_2H_5MgBr дает II, выход 92,6%, т. кип. 187—188°/756 *мм*, $n^{20}D$ 1,4567, d_4^{20} 0,9001. Л. Хейфиц

7874. Окисление циклопентанона азотной кислотой. Зильберман Е. Н., Кириллов А. И., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 6, 960—962

Изучался состав продуктов р-ции, получаемых при окислении циклопентанона (I) HNO_3 различной конц-ии (от 5 до 85%) при 75—100°. В присутствии NH_4NO_3 при 90° и конц-ии HNO_3 10—20% основными продуктами р-ции являются глутаровая к-та (выход 85—87%) и N_2O. С повышением конц-ии HNO_3 растет образование янтарной к-ты (II), CO_2, NO, NO_2 и N_2. При содержании HNO_3 < 35—40% окисление I в CO_2 и воду практически не идет, и CO_2 образуется только при окислении I в II. С понижением конц-ии HNO_3 уменьшается степень ее восстановления до NO, NO_2 и N_2 (при конц-ии HNO_3 $< 30\%$ NO и NO_2 образуются в очень незначительном кол-ве). Н. Кологривова

7875. Синтез алкилциклопентенонов из олефиновых кислот в присутствии полифосфорной кислоты. Домингес, Леаль-Диас, Слим (Preparación de alcohilciclopentenonas a partir de ácidos olefínicos usando ácido polifosfórico. Domínguez Jorge Alexandro, Leal Diaz Groclela, Slim Jorge), Ciencia (México), 1956 (1957), 16, № 7-8, 151—152 (исп.; рез. англ.)

Ундециленовая к-та (50 *г*) с 80 *г* полифосфорной к-ты (I) (50—60°, 1,5 часа) циклизуется в 2-*н*-гексилциклопентен-2-он (II), выход 59,9%, т. кип. 126—129°/30 *мм*, $n^{32}D$ 1,4729, d_4^{32} 0,905; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 92—93°; семикарбазон (СК), т. пл. 196°. Аналогично нонен-2-овая к-та (50 *г*) с 80 *г* I превращается в 2-*н*-бутилциклопентен-2-он, выход 63,5%; т. кип. 95—102°/30 *мм*, $n^{35}D$ 1,4657, d_4^{35} 0,93;

ДНФГ, т. пл. 128—130,5; СК, т. пл. 200—201°. Гексен-2-овая к-та в этих условиях остается неизмененной. Приведен УФ-спектр **II**. В. Дашунин

7876. **Исследование в области виниларилових эфиров. Сообщение 6. Некоторые свойства и превращения винилциклогексилового эфира и его производных.** **Богданова А. В., Шостаковский М. Ф., Красильникова Г. К.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 3, 345—352

Установлено, что винилциклогексиловый эфир (I) под влиянием 2%-ной H_2SO_4 при $\sim 20°$ полностью гидролизуется, образуя CH_3CHO. Присоединение сухого HCl (газа) к **I** при —5° приводит к α-хлорэтилциклогексиловому эфиру (II) (выход 73,6%, т. кип. 82,5—83°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4598, d_4^{20} 1,0108), который в избытке воды количественно расщепляется на HCl, CH_3CHO и циклогексанол. Для сравнения действия сухого NH_3 на различные α-хлорэфиры эта р-ция проведена с **II**, α-хлорэтилбутиловым (**III**) и α-хлорэтилфениловым эфирами (**IV**): **II** при этом отщепляет HCl и образует дициклогексиловый ацеталь ацетальдегида (V) (выход 88,8%, т. кип. 134—135°/12 *мм*, 140°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4672, $n^{23}D$ 1,4648, d_4^{20} 0,9535), **III** дает дибутилацеталь (выход 83%, т. кип. 74°/14 *мм*, $n^{20}D$ 1,4083, d_4^{20} 0,8250), а **IV** целиком распадается на HCl и фенол. Обработка **II** р-ром C_2H_5ONa при $\sim 40°$ приводит к этилциклогексиловому ацеталю (**VI**), выход 74,1%, т. кип. 71°/17 *мм*, 62°/13 *мм*, $n^{18}D$ 1,4580, $n^{20}D$ 1,4567, d_4^{20} 0,9411. Взаимодействие **II**, **III** и **IV** с C_4H_9MgBr приводит соответственно к изогексилциклогексиловому эфиру (выход 60%, т. кип. 104—105°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4408, d_4^{20} 0,8533), изогексилбутиловому эфиру (выход 74,6%, т. кип. 65°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4088, d_4^{20} 0,7860) и изогексилфениловому эфиру, выход 80,4%, т. кип. 86°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4901, d_4^{20} 0,9228. При взаимодействии 1 моля **I** с 4 молями CCl_4 при 70—90° в присутствии $(C_6H_5CO)_2O_2$ образуется 1,1,1,3-тетрахлорпропилциклогексиловый эфир (**VII**), который при вакуум-перегонке легко отщепляет HCl, давая 1,1,3-трихлораллилциклогексиловый эфир (**VIII**), выход 68%, т. кип. 106°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5040, d_4^{20} 1,2412; наряду с **VIII** образуется также 19,8% дициклогексилового ацеталя дихлоракролеина (IX) (т. кип. 152—153°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4987, d_4^{20} 1,1292) и ~1% полимера. Образование **VII** доказано получением этилциклогексилового ацеталя трихлорпропионового альдегида (X) при взаимодействии неочищ. **VII** с р-ром C_2H_5ONa, выход 37,4%, т. кип. 122—122,5°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4770, d_4^{20} 1,1882; кроме **X** при этом образуется диэтиловый ацеталь трихлорпропионового альдегида (выход 57,3%, т. кип. 64,5°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4519, d_4^{20} 1,1972) и в небольших кол-вах диэтиловый ацеталь дихлоракролеина (**XI**) (т. кип. 53—56°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4500) и **IX**, т. кип. 162—166°/7 *мм*, $n^{20}D$ 1,4950. При взаимодействии 1,1,3-трихлораллилциклогексилового эфира с C_2H_5ONa получены: **XI** (т. кип. 46—47°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4509, d_4^{20} 1,1482), этилциклогексиловый ацеталь дихлоракролеина (выход 39,6%, т. кип. 111,5—112,5°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4647, d_4^{20} 1,1212) и **IX** (выход 25%, т. кип. 139—140°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4923, d_4^{20} 1,1262). Взаимодействие 6 молей **I** с 1 молем CCl_4 в присутствии $(C_6H_5CO)_2O_2$ при 68—86° приводит к твердому хлорсодержащему полимеру (мол. в. 5000—7000). В тех же условиях, но без CCl_4, полимерный продукт не образуется. **I** в присутствии следов HCl (к-ты) легко реагирует со спиртами и фенолами, образуя смешанные ацетали. Таким образом получены следующие ацетали ацетальдегида (перечисляются название ацеталя, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): **V**, 85, —, —, —; циклогексилнафтиловый, 60, 165/1, 1,5670, 1,0726; циклогексилфениловый, 56, 142—143/10, 1,4940, 0,9972; **VI**, 60, 61—62/13, 1,4560 0,9405. Сообщение 5 см. РЖХим, 1958, 4569.

Л. Хейфиц

7877. **Опыт применения кетена в качестве диенофила в диеновом синтезе. (Предварительное сообщение).** **Дашкевич Б. Н.**, Научн. зап. Ужгородск. ун-та, 1957, 18, 11—13

2,3-диметилбутадиен-1,3 (I) и кетен (II) в обычных условиях диенового синтеза не реагируют, но из I и II при 600—650° в момент образования II из ацетона получается с выходом 6,3% в-во (т. кип. 172—176°; семикарбазон, т. пл. 205—206°), являющееся, по-видимому, ожидаемым 3,4-диметилциклогексен-3-оном. В. Д.

7878. **О влиянии растворителей на способность карбонильных соединений к реакциям Михаэля и С-алкилирования.** **Назаров И. Н., Завьялов С. И.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 3, 325—330

Показано, что карбонильные соединения типа циклогексанона (I) легче вступают в р-ции Михаэля и С-алкилирования в неводн. р-рителях (*трет*-C_4H_9OH) в отличие от сильно енолизированных производных дигидрорезорцина и тетроновой к-ты, для которых предпочтительно применение водн. р-рителей. Na-производное 2-метилдигидрорезорцина при кипячении с CH_3J в абс. CH_3OH образует 2,2-диметилдигидрорезорцин (выход 46%), который с CH_3MgJ образует 1,2,2,3-тетраметилциклогександиол-1,3, выход 58%, т. пл. 124—125° (из изооктана). К-производное тетриновой к-ты (II — к-та) при кипячении 4 часа с CH_3J в водн. CH_3OH дает диметилтетроновую к-ту (выход 27%, т. кип. 112—114°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4550), а в абс. CH_3OH или *трет*-C_4H_9OH метилирование II не идет. Слабо енолизированный эфир Хагемана (III) (в виде К-производного) реагирует с огромной скоростью с CH_3J в *трет*-C_4H_9OH, образуя 1,2-диметил-3-карбэтокси-Δ^1-циклогексенон-6 (IV) [выход 77%, т. кип. 105—107°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4854; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 123—125° (из сп.)], дальнейшее метилирование которого в *трет*-C_4H_9OH приводит к диметильному производному (т. кип. 104—106°/1 *мм*, $n^{20}D$, 1,4853), превращающемуся (после кипячения с водно-метанольным р-ром KOH, а затем со смесью HCl-CH_3COOH) в 1,1,2-триметил-Δ^1-циклогексенон-6-карбоновую-3 к-ту, т. пл. 114—115° (из *н*-гептана); ДНФГ, т. пл. 191—193° (из CH_3OH). Строение **IV** подтверждено омылением и декарбоксилированием в 1,2-диметил-Δ^1-циклогексенон-6. В водно-спирт. среде метилирование **III** протекает менее энергично, чем в *трет*-C_4H_9OH, и сопровождается омылением и декарбоксилированием с образованием 2-метил-Δ^1-циклогексенона-6, т. кип. 98—101°/23 *мм*, $n^{20}D$ 1,4862. Михаэлевская конденсация винил-(γ-карбметоксипропил)-кетона с 2-метил-3-циан-циклогексаноном-1 идет с большой скоростью в сухом *трет*-C_4H_9OH; образующийся при этом нормальный продукт р-ции, не выделенный в чистом виде, кипячением со смесью HCl-CH_3COOH превращен в бициклич. дикарбоновую к-ту (V), т. пл. 201—203° (из водн. диоксана), очищ. через диметиловый эфир, т. кип. 182—185°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5220. Под влиянием *трет*-C_4H_9OK в *трет*-C_4H_9OH **I** реагирует с $CH_2{=}CHCN$, почти мгновенно образуя тетраацетильное производное [выход 64%, т. пл. 160—162° (из сп.-ацетона)]; в тех же условиях, но с добавкой воды исчерпывающее цианэтилирование **I** практически не идет. С. Завьялов

7879. **Галоидопроизводные нитродимедона.** **Нейланд О. Я., Гудриниеце Э. Ю., Ванаг Г. Я.**, Ж. общ. химии, 1956, 26, № 11, 3139—3144

Исследованы хим. свойства различных галоидзамещ. нитродимедонов общей ф-лы $RNO_2CCOCH_2C(CH_3)_2CH_2CO$

(**I**, **а** R = Cl, **б** R = Br, **в** R = J). **Iв** синтезирован йодированием **I** (R = H) при помощи комплексного соединения диоксана с JCl состава $C_4H_8O_2 \cdot 2JCl$ (**II**) и нитрованием йоддимедона. **Iв** растворяется в р-ре KJ с выделением J_2; с $Na_2S_2O_3$ дает, вероятно, NaOON= =$CCOCH_2C(CH_3)_2CH_2CO$ и J_2. **I** при действии воды и в щел. р-рах отщепляют HOR(R = Cl, Br или J) и частично окисляются с образованием (после подкисления) **I** (R = H), т. пл. 55—60°, β,β-диметилглутаровой к-ты, т. пл. 103°, и соответствующего RCH_2NO_2. **Iб** и **Iв** с ароматич. аминами, принадлежащими к группе нуклеофильных реагентов, дают соли типа $ArNH_2 \cdot$ $\cdot$ **I** (R = H) (**III**), $ArNH_2$ при этом галоидируются; с нитроанилинами, аминобензойными к-тами и аминофенолами не реагируют. **Iа** с ароматич. аминами дает нерастворимые в NH_3 и углекислых щелочах $ArNH(NO_2)$-$CCOCH_2C(CH_3)_2CH_2CO$ (**IV**) и растворимые в-ва неустановленного строения. Отличие свойств **Iа** от **Iб** и **Iв** авторы объясняют большей электроотрицательностью атома Cl (3,0 *эв*) по сравнению с J (2,5 *эв*) и Br (2,8 *эв*). Галоид в **I** при воздействии нуклеофильных реагентов благодаря сопряжению σ- и π-связей поляризуется положительно. 6 *г* J_2, 70 *мл* CCl_4, 2 *мл* $SOCl_2$ и 0,4 *г* безводн. $AlCl_3$ нагревают 5 мин., отгоняют JCl и CCl_4, к остатку прибавляют 2 *г* диоксана, выход **II** 56%, т. пл. 103° (разл.). К р-ру 1,85 *г* **I** (R = H) и 2,07 *г* **II** в 5 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 50 *мл* воды, выход **Iв** 92%, т. пл. 146° (разл.). К 5 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 1 *г* измельченного йоддимедона и 1 *мл* смеси (из 0,5 *мл* HNO_3, *d* 1,51, и 2 *мл* лед. CH_3COOH), выход **Iв** 45%, т. пл. 144° (разл.). К р-ру 2 *г* **Iб** в 15 *мл* C_6H_6 прибавляют 1,4 *г* анилина, выход **III** (Ar = C_6H_5) **95%, т. пл. 150°**; при насыщении фильтрата от **III** HCl выпадает соль *n*-броманилина, выход 40%. Аналогично получены **III** (приведены **I**, ароматич. амин, **III**, Ar, выход в %, т. пл. в °C): **Iб**, *n*-толуидин, *n*-$CH_3C_6H_4$, 96, 161; **Iб**, *м*-толуидин, *м*-$CH_3C_6H_4$, 64, 144; **Iб**, *о*-толуидин, *о*-$CH_3C_6H_4$, —, —(после обработки фильтрата C_6H_5COCl получен бром-*о*-бензотолуид, т. пл. 155° (из разб. сп.)); **Iб**, α-нафтиламин, α-$C_{10}H_7$, 60, 144 (разл.) (при обработке щелочью фильтрата выделен 4-бром-α-нафтиламин, т. пл. 100°); **Iб**, β-нафтиламин, β-$C_{10}H_7$, 100, —(ацетилирование фильтрата дает α- бром-β-нафтилацетамид, т. пл. 137°); **Iв**, анилин, *n*-JC_6H_4, 69, 135; **Iв**, *о*-толуидин, *n*-J-*о*-$CH_3C_6H_3$, 52, 118—120; **Iв**, *м*-толуидин, *n*-J-*м*-$CH_3C_6H_3$, 69, 143; **Iв**, *n*-толуидин, *n*-$CH_3C_6H_4$, 80, —. К р-ру 0,80 *г* **Iа** в 10 *мл* C_6H_6 прибавляют 0, 34 *г* анилина и через 12 час. выпаривают досуха, остаток обрабатывают конц. р-ром NH_3, выпадает **IV**, Ar = C_6H_5, выход 35%, т. пл. 154° (из разб. сп.). 0,39 *г* *n*-толуидина и 0.80 *г* **Iа** в 5 *мл* лед. CH_3COOH нагревают до 60—70°, разбавляют водой, извлекают эфиром, вытяжку упаривают и обрабатывают конц. NH_4OH, получают **IV**, Ar = *n*-$CH_3C_6H_4$, т. пл. 188°.

Е. Цветков

7880. Об *эндо* и *экзо*-изомерах нитроолефинов (1-циклогексенил- и циклогексилиденнитрометан). I. Экштейн, Урбанский, Войновская II. Экштейн, Крачкевич, Урбанский, Войновская (On *endo*- and *exo*-isomers of nitroolefins (1-cyclohexenyl- and cyclohexylidenenitromethane). I. Eckstein Z., Urbański T., Wojnowska H. II. Eckstein Z., Kraczkiewicz T., Urbański T., Wojnowska H.), Bull. Acad. polon. sci., 1957, Cl, 3, 5, № 2, 219—222, № 3, 315—322, (англ.; рез. русск.)

I. При дегидратации 1-нитрометил-1-оксициклогексана (**I**) с помощью $POCl_3$, $SOCl_2$ или пиперидина образуется циклогексен-1-илнитрометан (**II**), $n^{20}D$ 1,4856—1,4875, d^{20} 1,0733—1,0788. **II** получается также при конденсации нитрометана с циклогексаноном в присутствии щел. катализаторов. Нагревание ацетата **I** приводит не к **II**, а к изомерному нитроолефину, являющемуся либо циклогексилиденнитрометаном (**III**), либо смесью **II** и **III**. Возможно, что в присутствии оснований **III** легко изомеризуется в **II**, чем объясняется образование одного и того же 2-нитро-2-(циклогексен-1-ил)-пропандиола-1,3 (**IV**) при конденсации **II** и **III** с CH_2O в присутствии $(C_2H_5)_3N$ в диоксане. С C_6H_5CHO **IV** дает 2-фенил-5-нитро-5-(циклогексен-1-ил)-диоксан-1,3. При взаимодействии **III** с *n*-хлорбензальдегидом образуется 2-нитро-2-(циклогексен-1-ил)-1-*n*-хлорфенилэтилен. **III** не реагирует с Br_2, в отличие от **II**, который легко бромируется с образованием 1,2-дибром-1-нитрометилциклогексана.

Н. Кологривова

II. Изучены ИК-спектры **II** и **III** и показано, что из ацетата **I** (см. сообщение I) образуется смесь ~ 10% **II** и 90% **III**.

Резюме авторов

7881. Исследование углеводородных циклов. Сообщение 70. Трансанулярные 1,6-сдвиги в ряду циклодекана. Прелог, Кюнг (Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes. 70. Mitteilung. Transanulare 1,6-Verschiebungen in der Cyclodecan-Reihe. Prelog V., Küng W.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 5, 1394—1406 (нем.)

Реакцией CH_3MgJ с 6-оксициклодеканоном-1 (**I**) получают 1-метилциклодекандиол-1,6 (**II**). Обработка **II** 84%-ной H_3PO_4 приводит к смеси углеводорода и 6-метилциклодеканона-1 (**III**). После восстановления смеси $LiAlH_4$ выделяют два эпимерных 6-метилциклодеканола -1 (**IV**) и (**V**) и углеводород $C_{11}H_{18}$ (**VI**) (возможно, 9-метилоктагидроазулен). Строение **III** доказывают превращением в 6-метил-10-оксиметиленциклодеканон-1 (**VII**), который щел. H_2O_2 окисляется в δ-метилсебациновую к-ту (**VIII**). Таким образом показано, что при переходе **II** в **III** происходит внутримолекулярный 1,6-сдвиг водорода. Это подтверждается и следующим образом. **II** окисляют комплексом CrO_3-пиридин в 6-окси-6-метилциклодеканон-1 (**IX**), который при восстановлении посредством $LiAlD_4$ дает 1-метилциклодекандиол-1,6-[6-D] (**X**). Обработка **X** 84%-ной H_3PO_4 приводит к 6-метилциклодеканону-1-(6-D) (**XI**), в случае 1,5-сдвига при этом образовался бы **III**. Строение **XI** доказано превращением в δ-метилсебациновую-(δ-D) к-ту (XII). Обсуждаются вероятные механизмы 1,6-сдвига водорода. При окислении **I** комплексом CrO_3-пиридин получают циклодекандион-1,6 (**XIII**). Р-ция **XIII** с CH_3MgJ приводит к смеси двух эпимерных 1,6-диметилциклодекандиолов-1,6 (**XIV**) и (**XV**) и циклополуацеталя (**XVI**). Как **XIV**, так и **XV** при действии 84%-ной H_3PO_4 дают углеводород, $C_{12}H_{20}$ (**XVII**). В продукте р-ции не обнаружен 6,6-диметилциклодеканон-1, что исключает 1,6-трансанулярный сдвиг CH_3-группы. К реактиву Гриньяра (из 40 *г* CH_3J, 7,2 *г* Mg и 200 *мл* эф.) прибавляют по каплям эфирн. р-р 10 *г* **I**, кипятят 1 час, р-ритель заменяют на C_6H_6 и снова кипятят 6 час. Получают **II**, выход 81,5%, т. пл. 122—123° (из бзл.). 4,5 *г* **II** обрабатывают (4 часа, 20°) 150 *мл* 84%-ной H_3PO_4 и продукт р-ции восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире и хроматографируют на Al_2O_3. Пентаном вымывают **VI**, выход 33%, т. кип. 70°/12 *мм*, а эфиром — смесь **IV** и **V**. Гидрирование **VI** с PtO_2 в лед. CH_3COOH приводит к насыщ. углеводороду, $C_{11}H_{20}$, т. кип. 80°/12 *мм*. 0,5 *г* смеси **IV** и **V** переводят в смесь *n*-нитробензоатов, которую хроматографированием на Al_2O_3 разделяют на *n*-нитробензоат **IV**, выход 111 *мг*, т. пл. 123—124° (из бзл.-пентана), и *n*-нитробензоат **V**, выход 190 *мг*, т. пл. 64—65° (из пентана).

1,2 *г* смеси **IV** и **V** окисляют CrO_3 в пиридине (20°, 24 часа), выход **III** 1,3 *г*; семикарбазон **III** (**XVIII**), т. пл. 202—205° (разл., из сп.). Полученный из **XVIII** свободный **III** имеет т. кип. 105°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4760, d_4^{23} 0,9297. К охлажд. суспензии 110 *мг* $NaOC_2H_5$ в 7 *мл* абс. эфира прибавляют 230 *мг* **III** и 120 *мг* $HCOOC_2H_5$. Через 15 час. (0°, атмосфера N_2) получают **VII**, который окисляют щел. H_2O_2. Продукт обрабатывают CH_2N_2. Выделяют диметиловый эфир **VIII**, т. кип. 80°/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,439. **VIII** имеет т. пл. 60—61° (из бзл.-пентана и сублимация при 80°/0,01 *мм*). 3,8 *г* 3-метилгександиола-1,6 дают при обработке (140°, 1 час) HBr (газом) 1,6-дибром-3-метилгексан (**XIX**), т. кип. 116°/11 *мм*. К р-ру, полученному из 7,6 *г* $CH_2(COOC_2H_5)_2$, 3.3 *г* C_2H_5ONa и 30 *мл*. абс. спирта, прибавляют 5,95 *г* **XIX**. После кипячения (2 часа) смесь нагревают (1 час, 100°) с водн. р-ром 10 *г* KOH. Из щел. р-ра выделяют тетракарбоновую к-ту, которую декарбоксилированием (200°, 1 час) превращают в **VIII** (3,6 *г*). Окисление **II** CrO_3 в пиридине приводит к **IX**, выход 57,2%, т. кип. 81—83°/0,05 *мм*; семикарбазон **IX**, т. пл. 210—213° (испр., разл., из CH_3OH). Восстановление **IX** $LiAlD_4$ в эфире (кипячение 4 часа) синтезируют **X**, выход 80,5%, т. пл. 120—121° (из бзл.). 1,1 *г* **X** обработкой (20°, 4 часа) 84%-ной H_3PO_4 переводят в **XI**, который выделяют в виде семикарбазона, выход 49%, т. пл. 200—202° (разл., из сп.). 123 *мг* **XI** превращают в α-оксиметиленовое производное, а затем окисляют щел. H_2O_2 до **XII** (42 *мг*), т. пл. 59—60° (сублимация). Окислением **I** CrO_3 в пиридине получают **XIII**, выход 81,5%, т. пл. 98—100° (из ацетона). Р-цией 2,6 *г* **XIII** с CH_3MgJ в эфире приготовляют смесь, которую обрабатывают C_6H_6, нерастворившуюся часть хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-эфир вымывают 325 *мг* **XIV**, т. пл. 165° (из бзл.-пентана и сублимация при 100°/0,001 *мм*), а вымыванием смесью эфир-CH_3OH (100 : 1) выделяют 351 *мг* **XV**, т. пл. 188—189° (из бзл.-пентана и сублимация при 120°/0,001 *мм*). Из бензольного маточного р-ра выделяют 710 *мг* **XVI**, т. пл. 110° (из эф.-пентана); *п*-нитробензоат **XVI**, т. пл. 133° (разл., из CH_3OH). 110 *мг* **XIV** (или **XV**) обрабатывают (4 часа, 20°) 84%-ной H_3PO_4. Выделяют 69 *мг* **XVII**, т. кип. 90°/11 *мм*. Приведены кривые УФ-спектров **I**, **II**, **III**, **VIII**, **X**, и **XI** и кривые ИК-спектров **XII**, **XIII**, **XIV**, **XVI** и **XVII**. Все т-ры плавления исправлены. Сообщение 69 см. РЖХим, 1957, 30531. Г. Сегаль

7882. **δ-Лактоны. Получение ацилированных бутиролактонов из γ-бром-δ-кетонокислот. Шушерина Н. П., Лурье М. Ю., Левина Р. Я.**, Докл. АН СССР, 1957, **113**, № 5, 1084—1087

При действии насыщ. водн. р-ра CH_3COONa на γ-бром-γ-ацетилмасляную к-ту (2 часа на холоду) образуется 5-ацетилбутиролактон, выход 60,5%, т. кип. 143—144°/15—17 *мм*, $n^{20}D$ 1,4630, d^{20} 1,1990; семикарбазон (СК), т. пл. 180—181° (из сп.). Аналогично из γ-бром-γ-ацетилвалериановой к-ты получают 5-метил-5-ацетилбутиролактон [выход 49,2%, т. кип. 119°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4600, d_4^{20} 1,1340; СК, т. пл. 180,5° (из сп.)], из 2-бром-2-(β-карбоксиэтил)-циклопентанона — лактон 2-окси-2-(β-карбоксиэтил)-циклопентанона [выход 61,5%, т. пл. 105—106° (из эф.); СК, т. пл. 230° (разл.; из водн. сп.)], из 2-бром-2-(β-карбоксиэтил)-циклогексанона — лактон 2-окси-2-(β-карбоксиэтил)-циклогексанона [выход 56%, т. кип. 148—149°/7 *мм*, т. пл. 54—55° (из эф.); СК, т. пл. 200° (разл.; из сп.)], из 2-бром-2-(β-карбоксиэтил)-тетралона-1 — лактон 2-окси-2-(β-карбоксиэтил)-тетралона-1 (**I**), выход 71%, т. пл. 100—101 (из бзн.). Р-ция не проходит через стадию образования непредельных к-т, так как 2-(β-карбоксиэтил)-циклогексен-2-он-1 не изменяется в этих условиях. Наличие лактонного цикла доказано на примере **I** превращением его при нагревании с водн. р-ром NaOH в 2-окси-2-(β-карбоксиэтил)-тетралон-1 (т. пл. 116—117°), который при действии CH_2N_2 переходит в 2-окси-2-(β-карбометоксиэтил)-тетралон-1, т. пл. 42—42,5°. Н. Куплетская

7883. **О некоторых бициклических триенах с** *о*-**диметиленовой структурой. Альдер, Хартунг, Нец** (Über einige bicyclische Triene mit *o*-Dimethylen-Struktur. Alder Kurt, Hartung Sigurd, Netz Otto), Chem. Ber., 1957, **90**, № 1, 1—7 (нем.)

Синтезированы 2,3-диметиленбицикло-[1,2,2]-гептен-5 (**I**), 2,3-диметиленбицикло-[2,2,2]-октен-5 (**II**), 6,7-диметиленбицикло-[2.2,3]-нонен-8 (**III**), 2-метиленбицикло-[1,2,2]-гептен-5 (**IV**) и 2-метиленбицикло-[2,2,2]-октен-5 (**V**) и подтверждено их строение. **I**, **II** и **III** получают, исходя соответственно из циклопентадиена (**VI**), циклогексадиена-1,3 (**VII**) и циклогептадиена-1,3 (**VIII**), которые конденсируют с фумарилхлоридом (**IX**). Образующиеся хлорангидриды соответствующих дикарбоновых к-т переводят в диметиламиды, восстанавливают их $LiAlH_4$ до третичных аминов, последние действием CH_3Br переводят в четвертичные аммониевые основания, которые после расщепления по Гофману дают соответственно **I**, **II** и **III**. **IV** получают из аддукта **VI** с $CH_2{=}CHCH_2Br$ (т. кип. 72—75°/11 *мм*), который переводят в 2-диметиламинометилбицикло-[1,2,2]-гептен-5 (**X**) (6 дней в запаянной ампуле с $(CH_3)_2NH$ в р-ре C_6H_6 при 60°, выход 68%, т. кип. 68°/11 *мм*); броммeтилат (БМ) **X** подвергают расщеплению по Гофману, выход **IV** 61%, т. кип. 116°, $n^{20}D$ 1,4844, d_4^{20} 0,8909; гидротриазол, т. пл. 95° (из CH_3OH). Для синтеза **V** аддукт **VII** с акролеином восстанавливают $LiAlH_4$ в 2-оксиметилбицикло-[2,2,2]-октен-5 (**XI**) (выход 83%, т. кип. 111°/12 *мм*; фенилуретан, т. пл. 95—96° (из бзл.-петр. эф.)) и ксантогеновый эфир **XI** (т. кип. 174°/11 *мм*) подвергают пиролизу при 250°, выход **V** 52%, т. кип. 80°/80 *мм*, $n^{20}D$ 1,5000, d_4^{20} 0,9190.

Строение **I**, **II** и **III** авторы подтверждают р-циями диенового синтеза. При взаимодействии с малеиновым ангидридом (**XII**), **I** дает аддукт с т. пл. 125° (из лигр.), **II** — аддукт с т. пл. 135° (из бзл.), **III** — аддукт с т. пл. 124° (из бзл.-петр. эф.). Аддукт **II** с **XII** при нагревании до 150° разлагается на C_2H_4 и ангидрид тетралиндикарбоновой-2,3 к-ты, т. пл. 185—186°, что характерно для производных бицикло-[2,2,2]-октадиена-2,5. Взаимодействие **I** с $C_6H_5N_3$ приводит к гидротриазолу [т. пл. 114° (из CH_3OH)], что характерно для изолированной двойной связи в системе бицикло-[1,2,2]-гептена. К р-ру аддукта **VI** с **IX** в лигроине при охлаждении прибавляют $(CH_3)_2NH$, выход бисдиметиламида бицикло-[1,2,2]-гептен-5-дикарбоновой-2,3 к-ты (**XIII**) 75%, т. пл.74° (из этилацетата-лигр.) **XIII** восстанавливают $LiAlH_4$, выход 2,3-диметиламинометилбицикло-[1,2,2]-гептена-5 (**XIV**) 68%, т. кип. 110—112°/12 *мм*, пикрат, т. пл. 202—206° (разл.; из воды). К р-ру **XIV** в лигроине при охлаждении прибавляют CH_3Br, выход БМ **XIV** 85%. БМ **XIV** обрабатывают избытком Ag_2O и нагревают в токе N_2 до 120—140° с добавкой гидрохинона, выход **I** 57%, т. кип. 142°, $n^{20}D$ 1,5180, d_4^{20} 0,9193. 31 *г* **IX** нагревают с 16 *г* **VII** в 50 *мл* лигроина и, не выделяя аддукта, переводят его в *бис*-диметиламид бицикло-[2,2,2]-октен-5-дикарбоновой-2,3 к-ты (**XV**), выход 76%, т. пл. 105° (из этилацетата-лигр.). **XV** восстанавливают $LiAlH_4$, выход 2,3-*бис*-диметиламинометилбицикло-[2,2,2]-октена-5 (**XVI**) 70%, т. кип. 126°/12 *мм*; пикрат, т. пл. 218—222° (разл.; из воды). БМ **XVI** (выход 86%) при обработке Ag_2O и нагревании до 120—140° дает **II**, выход 56%, т. кип. 68°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5289, d_4^{20} 0,9456. Аддукт **VIII** с **IX** аналогично предыдущему переводят в *бис*-диметиламид бицикло-[2,2,3]-нонен-8-дикарбоновой-6,7 к-ты (**XVII**), выход 82%, т. пл. 134—135° (из этилацетата-лигр.). **XVII** восстанавливают $LiAlH_4$ в 6,7-*бис*-диметиламинометилбицик-

ло-[2,2,3]-нонен-8 (**XVIII**), выход 59%, т. кип. 140°/11 *мм*; пикрат, т. пл. 187—192° (разл.; из воды). Из БМ **XVIII** (выход 93%) при действии Ag_2O и нагревании до 120—140° в токе N_2 получают **III**, выход 42%, т. кип. 88°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,5307, d_4^{20} 0,9542. Приведены УФ-спектры **I**, **II** и **III**. Н. Куплетская

7884. Изучение алициклических соединений. X. Бицикло-[5,4,0]-ундеканоны-2. Гинзбург, Розенфельдер (Alicyclic studies. X. The bicyclo-(5 : 4 : 0)-2-undecanones. Ginsburg David, Rosenfelder Walter J.), Tetrahedron, 1957, **1**, № 1/2, 3—8 (англ.)

Установлено, что в противоположность α-гидринданону и аналогично α-декалону *транс*-изомер бицикло-[5,4,0]-ундеканона-2 (*транс*-гексагидробензсуберон) (**I**) конформационно более устойчив, чем соответствующий *цис*-изомер (**II**). При гидрировании бензсуберона (**III**) над Pt (из PtO_2) происходил одновременный гидрогенолиз образующегося вначале ароматич. спирта. *Цис*-бицикло-[5,4,0]-ундеканол-2 (**IV**) получен гидрированием **III** в этилацетате над RuO_2 (∼70 *ат*, 80°), выход колич., т. кип. 112—113/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5078; *n*-нитробензоат, т. пл. 122—123° (из CH_3OH-хлф.). Аналогичное гидрирование бензсуберола (**V**) также привело к **IV**. При окислении **IV** р-ром Cr_2O_3 в CH_3COOH (охлаждают льдом) получен неочищ. **II** (выход 96 *г* из 100 *г* **IV**, т. кип. 78—90°/1 *мм*), который после очистки вымораживанием имел $n^{25}D$ 1,4930, d_4^{25} 0,9982; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 145—146° (из CH_3OH-хлф.); оксим, т. пл. 100—101° (из CH_3OH); семикарбазон (СК), т. пл. 201—202° (из сп.-хлф.). При 30-минутном кипячении 30 *г* **II** с р-ром CH_3ONa он изомеризуется в **I** (выход 27 *г*, т. кип. 72—74°/0,5 *мм*), который после очистки вымораживанием имеет $n^{25}D$ 1,4906, d_4^{25} 0,9856; ДНФГ, т. пл. 173—174° (из CH_3OH-хлф.); оксим, т. пл. 128—129° (из CH_3OH); СК т. пл. 213—214° (из сп.-хлф.); бензилиденовое производное, т. пл. 133—134° (из CH_3OH). Дегидрировать **I** и **II** в тропон не удалось. Дегидрирование **II** кипячением (3 часа) с 1 молем SeO_2 в $(CH_3CO)_2O$ привело к в-ву, которому приписано строение 3,4-дегидросоединения (**VI**), т. кип. 136—139°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,4916; ДНФГ, т. пл. 177—178° (из хлф.-CH_3OH); СК, т. пл. 190—191° (из CH_3OH). При 2-часовом кипячении **VI** с 1 молем N-бромсукцинимида (**VII**) в CCl_4 с последующим дигидробромированием с помощью лутидина образуется, по-видимому, 3,4,5,6-дегидропроизводное (**VIII**); ДНФГ, т. пл. 201—202°; СК, т. пл. 224—225° (из CH_3OH), идентичное получающемуся при обработке **II** 2 молями SeO_2 и не изменяющееся при дальнейшем действии **VII** и дегидробромировании. Дегидрирование **I** 2 молями SeO_2 вводит только одну двойную связь и приводит, вероятно, к 1,7-дегидросоединению (**IX**), т. кип. 128—132°/20 *мм*; ДНФГ, т. пл. 170—171° (из этилацетата-сп.). При действии на **IX** 1 моля **VII** получено в-во (**X**), которому придается строение 1,3,4,7- или 1,3,4,11-дегидропроизводного, т. кип. 160—162°/30 *мм*, $n^{25}D$ 1,5083; ДНФГ, т. пл. 191—192° (из хлф.-сп.); СК, т. пл. 205—206° (из CH_3OH). Неспособность **II** (в отличие от **I**) образовывать двойную связь в месте сочленения циклов авторы объясняют пространственными препятствиями, отсутствующими, по-видимому, в молекуле **I**. Восстановление **I** Na в *н*-C_3H_7OH приводит к *транс*-бицикло-[5,4,0]-ундеканолу-2β (*Э*-изомер) (т. кип. 113—114°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5002; *n*-нитробензоат, т. пл. 89—90° (из хлф.-CH_3OH), а при гидрировании **I** в спирте над Pt (из PtO_2) при ∼ 20° образуется *транс*-бицикло-[5,4,0]-ундеканол-2α, т. кип. 83—84°/0,4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4937; *n*-нитробензоат, т. пл. 87—87,5° (из хлф.-CH_3OH). При восстановлении 15 *г* **I** по Клемменсену получают 9 *г* *транс*-бицикло-[5,4,0]-ундекана, т. кип. 108—109°/24 *мм*, $n^{20}D$ 1,4836, $n^{25}D$ 1,4816, d_4^{20} 0,9140. Окисление **V** CrO_3 в C_5H_5N приводит к **III**; ДНФГ, т. пл. 213—214° (из хлф.-CH_3OH); диоксолановое производное, выход 85%, т. пл. 60—62° (из бзл.). Приведены ИК-спектры **IV**, **VI** и **X** и УФ-спектры **III**, **VI**, **X**, ДНФГ **VI**, **VIII—X**, СК **VI** и **X**. Сообщение IX см. РЖХим, 1958, 4519. В. Андреев

7885. Азулены и родственные вещества. Часть IX. Циклопентеноазулены: 1,2-триметиленазулен. Дев (Azulenes and related substances. Part IX. Cyclopentenoazulenes: 1 : 2-trimethyleneazulene. Dev Sukh), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 2, 126—130 (англ.)

1,2-триметиленазулен (**I**) синтезирован, исходя из циклопентен-1-карбоновой к-ты (**II**). **II** с $SOCl_2$ переводилась в хлорангидрид (выход 95,6%, т. кип. 84—85°/30 *мм*), который с C_6H_6 в присутствии $AlCl_3$ дает циклопент-(а)-инданон-4 (**III**), выход 65%, т. кип. 124—125°/2 *мм*, $n^{30}D$ 1,5710, d^{24} 1,103. **III** восстанавливался по Клемменсену в циклопент-(а)-индан (**IV**) (выход 83,6%, т. кип. 92°/4 *мм*, $n^{30}D$ 1,5460); при этом побочно образуется углеводород $C_{24}H_{22}$, т. пл. 214—216° (из бзл.-гексана при 0°). **IV** с $CHN_2COOC_2H_5$ по ранее описанному методу (см. часть VIII, РЖХим, 1956, 57972), дает смесь эфиров норкарадиеновой структуры, т. кип. 152—158°/2 *мм*, а при омылении—смесь соответствующих к-т, т. кип. 165—170°/0,9 *мм*. Из этой смеси после декарбоксилирования и дегидрирования над 20%-ным Pd/C (см. ссылку) получен **I**, т. кип. 160—180° (в бане)/2 *мм*, который очищен через тринитробензолат (т. пл. 129—131° (из сп.)) и хроматографированием. Малый выход **I**, объясняется наличием к-т, устойчивых к дегидрированию и декарбоксилированию. Получить **III** из бензоил-Δ^1-циклопентена (**V**) в присутствии $HCOOH$-H_3PO_4 (Назаров И. Н. и др., Ж. Общ. химии, 1950, **20**, 2009, 2079, 2091) не удается. **V** получен по описанному ранее методу (Fuson и др., J. Amer. Chem. Soc., 1938, **60**, 1594), т. кип. 125°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5685; семикарбазон, т. пл. 168—169° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 171—173° (из сп.). Приведены УФ-спектры **III** и **V**. Н. Кологривова

7886. Новые способы введения *трет*-бутила в молекулы. Такэмото (置換基導入の新しい方法. 竹本喜) **化學**, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, **12**, № 4, 62—63 (японск.)

Схематический обзор новых способов введения *трет*-бутила в бензольное ядро. Библ. 6 назв. Л. Яновская

7887. Изучение условий алкилирования толуола этиленом. Бондаренко А. В., Богданов М. И., Фарберов М. И., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 5, 781—786

Алкилирование толуола (**I**) этиленом (**II**) в присутствии $AlCl_3$ изучалось с точки зрения: а) влияния молярных соотношений **I** и **II** на состав продуктов алкилирования, б) влияния конц-ии $AlCl_3$ на скорость р-ции и в) влияния т-ры на скорость р-ции. Показано, что при 85°, конц-ии $AlCl_3$ 2% (вес.) и скорости подачи **II** 3 моля на 1 *л* **I** в час, оптимальные соотношения **I** и **II** = 0,5 ÷ 0,6 : 1. При этом отношение полиалкилированных продуктов к этилтолуолу (**III**) составляет ∼ 0,3. Установлено, что средняя скорость р-ции пропорциональна квадратному корню конц-ии в пределах до 0,3 моля $AlCl_3$ на 1 *л*. Зависимость скорости р-ции от т-ры изучена в пределах 62—110°. Найдено, что при т-рах не выше 85° зависимость логарифма скорости р-ции от т-ры выражается прямой линией. Отклонения от прямой пропорциональности при конц-ии $AlCl_3$ выше 0,3 *моля/л* и т-ре выше 85° авторы объясняют переходом р-ции из кинетич. области в диффузионную. Состав **III** (т. кип. 162,46°, $n^{20}D$ 1,4970, d_4^{20} 0,8667), изучен методом окисления $KMnO_4$ до соответствующих дикарбоновых к-т. Показано, что отношение мета-изомера **III** к пара-изомеру равно ∼ 70 : 30. В. Антонов

7888. **Каталитическое расщепление изомерных ксилолов с участием паров воды. Баландин А. А., Словохотова Т. А., Страшнова И. А.** Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механ., астрон., физ., химии, 1957, № 1, 101—110

В продолжение предыдущей работы (см. Словохотова Т. А., Вестн. МГУ, 1949, 67) изучено превращение *о-*, *м-*, и *п*-ксилола в присутствии воды над Ni на Al_2O_3 при 350—450°. При этом получаются C_6H_6, толуол, CO_2 и H_2. Наиболее устойчивым в принятых условиях является *о*-ксилол. Опыты проводят на установке проточного типа (см. РЖХим, 1956, 15659). Скорость подачи ксилола 0,2 *мл/мин*, объемное отношение вода : ксилол = 5 : 1. Изучено влияние условий р-ции на выходы продуктов.

П. Аронович

7889. **Алкилирование бензола и его гомологов метилциклогексенами. Фридман, Морриц, Моррисси** (Alkylation of benzene and homologs with methylcyclohexenes. Friedman B. S., Morritz F. L., Morrissey C. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 6, 1465—1468 (англ.)

Показано, что C_6H_6 алкилируется 1-метилциклогексеном (I) и 4-метилциклогексеном (**II**) в присутствии $AlCl_3$ при 20—25° с образованием главным образом 2-, 3 (**III**)- и 4-метил-1-фенилциклогексанов (**IV**); при 0° из C_6H_6 и **II**, наряду с *втор*-моноалкилбензолами, образуется 44% *трет*-изомера, при —20° алкилирование не идет. Взаимодействие C_6H_6 с 1,4-ди-(1-метилциклогексил)-бензолом в присутствии $AlCl_3$ при 30° приводит к смеси, содержащей 68% **III** и 13% **IV.** Применение BF_3/HF при 25° приводит к полиалкилбензолам, а при 2° образуется 42% моноалкилбензолов (63% *трет*-изомера и 30% **III**). Толуол с **I** в присутствии $AlCl_3$ при —50° образует главным образом *трет*-моноалкилтолуол (90%), тогда как **II** дает в этих условиях лишь 37% *трет*-изомера. По-видимому, понижение т-ры затрудняет перегруппировку. Алкилирование толуола **II** в присутствии HF при 5° приводит к *трет*-моноалкилтолуолу (90%). *п*-Ксилол (**V**) в присутствии H_2SO_4 при 0° не алкилируется **II**, но алкилируется циклогексеном. Применение $AlCl_3$ (0°) и HF (4°) для алкилирования V приводит к *втор*-моноалкилксилолам, а применение $AlCl_3$ в CH_3NO_2 — к полимеру. *п*-Цимол не алкилируется II с $AlCl_3$ при 20°, а с H_2SO_4 при 5° дает 13% 1,3,3,6-тетраметил-1,2-тетраметилениндана. Строение и выход продуктов алкилирования определены их дегидрированием, а также по ИК- и масс-спектрам.

С. Поддубная

7890. **Галоидарилирование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. III. Взаимодействие 4-хлор-1-фенилбутена с едким кали и новый метод синтеза α-фенилбутадиена. Домбровский А. В., Терентьев А. П.,** Ж. общ. Химии 1957, **27**, № 2, 415—418

Показано, что взаимодействие 4-хлор-1-фенилбутена-2 (I) с р-рами KOH в алифатич. спиртах приводит к одновременному образованию α-фенилбутадиена (II) и соответствующих 1-фенил-4-алкоксибутенов-2 (III). При кипячении 1,5 часа 0,1 моля **I** с р-ром 0,2 моля KOH в CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, *н*-C_4H_9OH получены III (приведены алкоксигруппа **III**, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, n^{20} *D*, d_4^{20}, и выход **II** в %): метокси, 66,7, 109/11, 1,5180, 0,9573, 26,1; этокси, 60, 102/3, 1,5115, 0,9446, 25; пропокси, 55,8, 99—100/2, 1,5100, 0,9381, 23; *н*-бутокси, 43,1, 103—104/5, 1,5041, 0,9249, 18,5. Предложено 2 способа получения **II** из **I**: а) к кипящей смеси 0,8 моля KOH и 75 *мл* диоксана прибавляют постепенно 0,2 моля **I**, кипятят 2—3 мин., выливают в воду, извлекают эфиром и промывают водой с добавлением гидрохинона. Выход **II** 90%, т. кип. 65—66°/3 *мм*, 73—74°/10 *мм*, n^{20} *D* 1, 6073, аддукт с малеиновым ангидридом имеет т. пл. 120°; б) к 0,36 моля влажного KOH прибавляют по-немногу 0,12 моля **I**, одновременно отгоняя при 3 *мм* на масляной бане при 100—105° **II**; выход 80%. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 63483.

Э. Сафонова

7891. **Галоидарилирование непредельных соединений ароматическими диазосоединениями. IV. Синтез β-арилалкилкарбоновых кислот. Домбровский А. В., Терентьев А. П., Юркевич А. М.,** Ж. общ. Химии, 1957, **27**, № 2, 419—421

Метилакрилат и метилметакрилат, подобно акрилонитрилу (I), образуют с солями арилдиазония в водно-ацетоновом р-ре в присутствии $CuCl_2$ продукты галоидарилирования: $ArCH_2CRClCOOCH_3$ (II) (см. РЖХим, 1957, 63483). При 25—30° получены: **IIа**, Ar = 4-нитрофенил, R = H, выход 50%, т. пл. 38—40°; **IIб**, Ar = = C_6H_5, R = CH_3, выход 47%, т. кип. 136—136,5°/15 *мм*, n^{20} *D* 1,5154, d_4^{20} 1,151; **IIв**, Ar = 4-нитрофенил, R = = CH_3, выход 72%, т. пл. 102,5°. Из II восстановлением Zn (лед. CH_3COOH, 2—4 часа при 110°) и омылением конц. HCl-к-той получены β-замещ. к-ты. Из α-хлор-β-фенилпропионитрила получена β-фенилпропионовая к-та, выход 49%, т. пл. 47°; из **IIб** — β-фенилизомасляная к-та, выход 65%, т. кип. 135—137°/10 *мм*. Из продуктов взаимодействия **I** с α- и β-нафтилдиазонием (продукты не выделялись) соответственно 2-(α-нафтил)-пропионовая к-та, выход 45%, т. пл. 154—155°, и 2-(β-нафтил)-пропионовая к-та, выход 50%, т. пл. 135°. **IIв** при нагревании в спирт. KOH отщепляет молекулу HCl, омыляется и дает α-метил-β-(4-нитрофенил)-акриловую к-ту, выход 91%, т. пл. 207—208° (из CH_3COOH). При нагревании **IIа** с фтальимидом калия (140—150°, 4 часа) получен метиловый эфир 4-нитрокоричной к-ты, выход 79%, т. пл. 159—160,5° (из. сп.).

Э. Сафонова

7892. **Действие йода в присутствии морфолина на некоторые ароматические соединения. Шабрие, Седан-Пенн, Фуас** (Action de l'iode en présence de morpholine sur quelques composés aromatiques. Chabrier Pièrre, Seyden-Penne Jacqueline, Fouace Anne-Marie), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 2, 174—175 (франц.)

Продолжая ранее проведенные исследования РЖХим, 1954, 32396), авторы осуществили йодирование ряда ароматич. соединений (АС) йодом в присутствии морфолина (I). Йодирующим агентом являлся, вероятно, йодгидрат N-йодморфолина (II). Получены следующие в-ва с выходом 90%: 2,4,6-трийодфенол, 4,6-дийод-2-метилфенол, 2,6-дийод-4-метилфенол, 2,4,6-трийодрезорцин, 4,6-дийод-2-метоксифенол, 2,4,6-трийод-3-метоксифенол, 6-йод-3-оксибензойная к-та, 3,5-дийод-4-оксибензойная к-та и 2,4,6-трийод-3-аминофенол, т. пл. 123°. Выход 5-йодантраниловой к-ты составил 50%. При действии II на гидрохинон получен 2,5-ди-(N-морфолино)-хинон, выход 90%, т. пл. > 250°. Пирокатехин, 4-метоксифенол, 4-аминофенол и 4-аминоанизол при йодировании давали смолы. Не реагировали с **II:** анизол, нитробензол, анилин, ацетанилид, метил- и диметиланилин, C_6H_5CHO, C_6H_5COOH и салициловая к-та. К р-ру АС в безводн. р-рителе (CH_3OH, спирт, эфир, C_6H_6 и др.) прибавляют 3 моля **I,** постепенно приливают р-р 1 моля йода в выбранном р-рителе и оставляют на 48 час. при ~ 20°. Необходимое кол-во йода определяют в предварительном опыте титрованием.

П. Аронович

7893. **Простой метод прямого метилирования фенола. Гогте, Атре** (A simple method for the direct methylation of phenol. Gogte G. R., Atre V. K.), J. Univ. Bombay, 1956, **(A—B) 25**, № 3, A39 (англ.)

Смешивают при охлаждении равные объемы CH_3OH и конц. H_2SO_4. На следующий день смешивают с небольшим избытком безводн. Na_2CO_3, полученную сухую смесь тщательно измельчают с небольшим избытком

фенолята Na и кипятят при 180° 6 час. Анизол отгоняют с паром, выход 70% (считая на спирт). Аналогично получены: фенетол (47,7%), фенилизопропиловый эфир (36,7%), фенилизобутиловый эфир (27,7%), фенилизоамиловый эфир (27,5%), метиловый эфир тимола (29,9%) и диметиловый эфир резорцина (22,6%).

В. Беликов

7894. Синтез *о*-диметоксибензола. Галлент, Стюарт (The preparation of *o*-dimethoxybenzene. Gallent John B., Stewart John M.), J. Elisha Mitchell. Scient. Soc., 1957, **73**, № 1, 100—102 (англ.)

К 0,1 моля *o*-$(HO)_2C_6H_4$ (**I**) и 0,3 моля NaOH прибавляют 0,6 моля воды, нагревают 15 мин., прибавляют по каплям 0,2 моля $(CH_3)_2SO_4$ (**II**), умеряя слишком энергичную р-цию погружением колбы в лед, кипятят 1 час, выход *o*-$(CH_3O)_2C_6H_4$ (**III**) 90—93%, т. кип. 88°/5 *мм*. При использовании 0,5 моля **I**, 1,5 моля NaOH, 3 моля воды и 1 моля **II** (перемешивание, прибавление **II** за 1 час) выход **III** 82—87%. В. Скородумов

7895. Реакция сафрола с бромной водой. Тэрада (サフロールと臭素水の反應. 寺田晁), 日本化學雜誌 Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 7, 1121—1123 (японск.)

С целью выяснения природы продуктов бромирования сафрола (**I**) в водн. р-рах изучено действие бромной воды на **I** (см. также Read. J., Reid W. G., J. Chem. Soc., 1928, 1490). К 0,123 моля **I** в 500 *мл* воды при 90° добавляют за 60 мин. р-р 0,123 моля Br_2 и 20 *г* KBr в 300 *мл* воды, извлекают C_6H_6, упаривают, получают 1-(3′,4′-метилендиокси-6′-бромфенил)-3-бромпропанол-2(**II**), выход 4 *г*, т. пл. 88,5—89,5° (из петр. эф.), из маточного р-ра выделяют 1,3 *г* 1-(3′,4′-метилендиокси-6′-бромфенил)-2-бромпропанола-3 (**III**), т. пл. 92° (из петр. эф.). Бромирование 60 *г* **I** бромной водой при 11° (5 час.) дало 15,94 *г* **II** и 1,78 *г* **III**. Строение **II** и **III** подтверждено окислением водн. р-ром $KMnO_4$ при 95° с образованием 6-бромпипрониловой к-ты, т. пл. 203—203,5°, и окиси 6-бромсафрола (**IV**), т. пл. 78,5—79° (из воды). **IV** образуется также при действии водн. р-ра NaOH (50°, 30 мин.) на **II** или **III**, выход 98 и 92% соответственно. При действии 36%-ной HBr (60°, 1 час; 70°,15 мин.) на **IV** получен лишь **II**, выход 58%. Приведены ИК-спектры **II** и **III**. Л. Яновская

7896. Косвенный синтез 2,2′-диокси-3,3′-ди-(2-оксибензил)-дифенилметана. Дженкинс (The indirect synthesis of 2 : 2′-dihydroxy-3 : 3′-di-(2-hydroxybenzyl) diphenylmethane. Jenkins P. A.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2729—2731 (англ.)

При р-ции 3,5,5′-трихлор-2,2′-диоксидифенилметана (**I**) с 0,5 моля водн. CH_2O в присутствии HCl (к-ты) образуется 5,5′-дихлор-3,3′-ди-(3,5-дихлор-2-оксибензил)-2,2′-диоксидифенилметан (**II**); в отсутствие HCl (к-ты) образуются заметные кол-ва 6-хлор-8-(3,5-дихлор-2-оксибензил)-бензо-1,3-диоксана (**III**); при взаимодействии **I** с мол. кол-вом триоксиметилена главным продуктом р-ции является **III**. **II** и **III** при обработке сплавом Ni-Al в водн. NaOH дают 2,2′-диокси-3,3′-ди-(2-оксибензил)-дифенилметан (**IV**) и 8-(2′-оксибензил)-бензо-1,3-диоксан (**V**) соответственно. Структура **IV** и **V** подтверждена ИК-спектрами. При р-ции 2,4-дихлорфенола с CH_2O в щел. р-ре при 45° в течение 20 час. получают 2,4-дихлор-6-оксиметилфенол (выход 26—38%). Смесь 20 *г* последнего, 63 *г* *n*-ClC_6H_4OH и 1,5 *мл* конц. HCl перемешивают 17 час. при 60—70° и 1 час при 100° (т-ра бани), получают 24 *г* **I**, т. пл. 185—186° (из C_6H_6); диацетильное производное, т. пл. 107—108° (из CH_3OH, петр. эф.). К р-ру 11,4 *мл* $ClCOOC_2H_5$ в 30 *мл* $CHCl_3$ при —20° быстро прибавляют р-р 9,1 *г* **I** и 10 *мл* C_5H_5N в 30 *мл* $CHCl_3$, охлаждение снимают, добавляют 5 *мл* C_5H_5N, оставляют на 12 час. при ~20°, кипятят 1 час, р-р промывают несколько раз водой, добавляют петр. эфир, получают 12,2 *г* 3,5,5′-трихлор-2,2′-ди-(этоксикарбонилокси)-дифенилметана, т. пл. 95—97° (из CH_3OH). Смесь 6,1 *г* **I**, 15 *мл* CH_3COOH, 3 *мл* конц. HCl, 0,91 *мл* 40%-ного водн. CH_2O и 0,3 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят 4 часа, получают 4,5 *г* **II**, которые промывают смесью CH_3COOH (5 объемов) и воды (1 объем), фильтрат и промывные воды объединяют и кипятят 5 час., получают еще 0,9 *г* **II**, т. пл. 230° (разл.; из $C_6H_5CH_3$). К смеси 4 *г* **II** и 82 *мл* 5%-ного водн. NaOH постепенно прибавляют при 100° 13 *г* сплава Ni-Al (50 : 50), нагревают 2 часа, фильтруют, фильтрат выливают в конц. HCl, осадок кипятят с подкисленной водой, получают 2,2 *г* **IV**, т. пл. 161—162° (из CCl_4 и C_6H_6, а также высушивание при 100°/0,1 *мм* над P_2O_5 в течение 2 час.). Ацетилирование **IV** дает 2,2′-диацетокси-3,3′- ди -(2-ацетоксибензил)-дифенилметан, т. пл. 126° (из сп. и CH_3OH). К смеси 10,2 *г* **I**, 40 *мл* лед. CH_3COOH и 2 *г* триоксиметилена прибавляют при 35—40° 0,5 *мл* конц. H_2SO_4, через 1 час поднимают т-ру до 50—55° и через 2 часа до 90°, охлаждают, осадок (9,1 *г*) промывают лед. CH_3COOH и водой, получают 5,5 *г* **III**, т. пл. 147—148° (из бзл.-петр. эф. и трихлорэтилена). К смеси 4,1 *г* **III**, 80 *мл* 10%-ного водн. NaOH и 160 *мл* воды при слабом нагревании прибавляют 8 *г* сплава Ni-Al в течение 1 часа, перемешивают 12 час., жидкую фазу подкисляют конц. HCl, осадок промывают к-той и водой, получают 1,38 *г* **V**, т. пл. 89—90° (из петр. эф.-трихлорэтилена); ацетильное производное, т. пл. 60—62° (из сп. и CH_3OH).

Г. Швехгеймер

7897. Этерификация фенолов гексадекаметилен 1 : 16-дикарбоновой кислотой. Гупта, Аггравал (Esterification of phenols with hexadecamethylene 1 : 16-dicarboxylic acid. Gupta A. S., Aggarwal J. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 4, B181—B182 (англ.)

При нагревании в течение 10—12 час. 1 моля гексадекаметилендикарбоновой-1,16 к-ты (**I**) и различных моноосновных фенолов (2 моля) в ксилоле с 1—3% *n*-толуолсульфокислоты или нафталин-2-сульфокислоты получаются фенольные диэфиры **I** (**II**), выход 80—85%. **II** превращается по Фрису в соответствующие дикетоны (**III**). Р-ция была проверена и с двуосновными фенолами. При взаимодействии **I** с α-нафтолом в присутствии сульфокислоты получаются **III**, выход 80%.

Л. Иванова

7898. Синтезы спазмолитиков. VI. Окамото, Кадоваки, Соно (抗痙攣薬の合成研究. 第6報. 岡本喜八郎, 門脇宏和 園茂子), 藥學雜誌 Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 8, 880—883 (японск.; рез. англ.)

Получен ряд $ROCH_2CH(OR')CH_2OR''$ (**I**). 10 *г* **I**, R = *o*-$CH_3C_6H_4$, R = R″ = H (**Iа**), и 6,5 *г* C_6H_5NCO (**II**) в C_6H_6 оставляют на 4—5 дней при ~20°, периодически встряхивая, нагревают 30 мин. при 60°, удаляют р-ритель в вакууме, остаток растворяют в 50%-ном спирте, фильтрат разбавляют водой, получают **I**, R = *o*-$CH_3C_6H_4$, R′ = H, R″ = $CONHC_6H_5$, выход 36%, т. пл. 75,5—76,5° (из C_6H_6 + петр. эф.). 10 *г* **Iа** и 14,5 *г* **II** дают 40% **I**, R = $CH_3C_6H_4$, R′ = R″ = $CONHC_6H_5$, т. пл. 123,5—125° (из сп.). К 30 *г* **I**, R = *o*-$CH_3OC_6H_4$, R′ = R″ = H (**Iб**) в 300 *мл* C_6H_6 при 35—40° по каплям прибавляют 16 *г* $COCl_2$ (**III**) в 100 *мл* C_6H_6, размешивают 1 час, прибавляют 18,5 *г* $C_6H_5N(CH_3)_2$ (**IV**) в 50 *мл* C_6H_6, размешивают 2—3 мин. с 200 *мл* ледяной воды, бензольный слой размешивают с 250 *мл* конц. NH_4OH при 5° 3—4 часа, через ~12 час. водн. слой выпаривают в вакууме, выход **I**, R = *o*-$CH_3OC_6H_4$, R′ = H, R″ = $CONH_2$ (**Iв**), 48%, т. пл. 92—93° (из воды). 20 *г* **Iб**, 20 *г* **III**, 25 *г* **IV** и 330 *мл* конц. NH_4OH дают 29% **I**, R = *o*-$CH_3OC_6H_4$, R′ = R″ = $CONH_2$, т. пл. 158—159° (из сп.). 10 *г* **Iб** и 5,7 *г* **II** в 100 *мл* C_6H_6 кипятят 2 часа, удаляют р-ритель, остаток промывают лигрои-

ном, растворяют в спирте, разбавляют водой, после отстаивания фильтрат упаривают, остаток растворяют в эфире, петр. эфиром осаждают **I**, R = *о*-$CH_3OC_6H_4$, R′ = H, R″ = $CONHC_6H_5$, выход 21%, т. пл. 86,5—88,5° (из бзл. + эф.). Из 10 *г* **Iб**, 13,5 *г* **II** и 100 *мл* C_6H_6 получают **I**, R = *о*-$CH_3OC_6H_4$, R′ = R″ = $CONHC_6H_5$, выход 45%, т. пл. 136—137° (из бзл.). 15 *г* **I**, R (здесь и далее) 1,2,3,4-тетрагидронафтил-7, R′ = R″ = H (**Iг**), 6,82 *г* **III**, 8,2 *г* **IV** и 110 *мл* конц. NH_4OH при 30° дают 20% **I**, R′ = H, R″ = $CONH_2$ (**Iд**), т. пл. 110—111° (из сп.). 10 *г* **Iг**, 9,2 *г* **III**, 11,3 *г* **IV** и 150 *мл* C_6H_6 дают 28% **I**, R′ = R″ = $CONH_2$, т. пл. 156—157,5° (из ацетона). Из 10 *г* **Iг** и 5,35 *г* **II** получают **I**, R′ = H, R″ = CONH-C_6H_5, выход 13%, т. пл. 96—98° (из бзл.-петр. эф.), а из 10 *г* **Iг** и 11 *г* **II** — 60% **I**, R′ = R″ = $CONHC_6H_5$, т. пл. 143,5—144,5° (из C_6H_6). Расслабляющее мускулатуру действие этих соединений ниже, чем **Iа**, но **Iд** показывает антиконвульсивное действие (АКД) более сильное, чем **Iа** в отношении шока, вызываемого метразолом и почти такое же АКД, как и **Iа**. Граница безопасности этих соединений более широка, чем **Iа**. **Iв** и **Iд** обладают более длительным, чем **Iа**, действием при параличе и при защите против электрич. шока. Сообщение V см. РЖХим, 1956, 78118.

Chem. Abstrs, 1957, 51, № 4, 2625. K. Kitsuta

7899. **О некоторых опытах с циануксусной кислотой. Циглер, Вильдтгрубе, Юнек** (Über einige Versuche mit Cyanessigsäure. Ziegler E., Wildtgrube G., Junek H.), Monatsh. Chem., 1957, 88, № 1. 164—168 (нем.)

С целью получения 4-оксикумарина из $NCCH_2COOH$ (**I**) и фенола (**II**) изучена р-ция **I** с **II** в различных условиях и с разными катализаторами. Получен ряд фенолимидов, фениловых эфиров **I** и малоновой к-ты. В смесь 10 *г* **I** и 11 *г* **II** при 100° пропускают 4 часа HCl (газ), встряхивают с водой, экстрагируют эфиром и получают $C_6H_5OC(=NH)CH_2COOH$ (**III**), выход 28,4%, т. пл. 97,5° (из бзл.). Аналогично из 16,95 *г* $NCCH_2COOC_2H_5$ и 14,1 *г* **II** (2,5 часа) получают этиловый эфир **III**, выход 45%, т. кип. 84—88°/13 *мм*, а из 3 *г* $NCCH_2COOC_6H_5$ (**IV**) и 3 *г* **II** (петр. эф., 5 час.) — фениловый эфир **III**, выход 16%, т. пл. 124° (из водн. CH_3OH). Нагревают 25 мин. 10 *г* **I** и 11 *г* **II** с 4 *мл* $POCl_3$ при 110°, по охлаждении добавляют K_2CO_3, выпавшее масло обрабатывают 50%-ным р-ром CH_3OH и отделяют **IV**, выход 72%, т. кип. 162°/12 *мм*, т. пл. 41° (из водн. CH_3OH). Аналогично из 4 *г* **I**, 31 *г* **II** и 12 *мл* $POCl_3$ (5 час. 100° и краткое время при 330°) получают $(C_6H_5O)_3PO$, выход 22 *г*, т. пл. 51°, и $(C_6H_5O)_2HPO_2$, выход 4,2 *г*, т. пл. 69°; анилиновая соль, т. пл. 166° (из $C_2H_2Cl_4$). Нагревают 8 час. при 140° **I** и **II** с P_2O_5 и получают **IV**, выход 17,4%, и ацетамид. **IV** с $AlCl_3$ при 150° дает в-во с т. пл. 196° (из водн. диоксана). Нагревают при 160° 2 *г* **I** и 2,2 *г* **II** до образования красного окрашивания, разбавляют эфиром и отделяют $NCCH_2CONH_2$, выход 20%, т. пл. 118°. Из эфирного фильтрата получают **IV**, выход 13,2%. Аналогично из 7,2 *г* н-пропилциануксусной к-ты и 6,5 *г* **II** (150—160°, 3 часа) получают *н*-пропилцианацетамид, выход 34%, т. пл. 122° (из трихлорэтилена), а из 0,5 *г* **III** и 3 *г* **II** (90 мин., 180°) получают $CH_2(CONH_2)_2$, выход 46%, т. пл. 169° (из толуола-сп.). Нагревают 17 *г* **I** и 7,2 *мл* воды, пропускают HCl (газ) 1,5 часа при 100°, добавляют 37,6 *г* **II** и 35 *мл* $POCl_3$, нагревают 0,5 часа, прибавляют воду и отделяют $CH_2(COOC_6H_5)_2$, выход 43%, т. пл. 47°. Р. Журин

7900. **Новые гидроперекиси, образующиеся при окислении фенолов с пространственными затруднениями. Биккел, Герсман** (New hydroperoxides formed on autoxidation of hindered phenols. Bickel A. F., Gersmann H. R.), Proc. Chem. Soc., 1957, Aug., 231 (англ.)

Окисление 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола и 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола в щел. среде при 25—40° дает гидроперекиси (**I** X = OOH), (**II**) и (**III**). Р-ция проводится в 90%-ном спирте в атмосфере O_2, выход **I** (X = OOH) 75%, т. пл. 115°. Строение **I** (X = OOH) доказано превращением его в **I** (X = OH), который при действии $(CH_3)_3COOH$ дает ранее описанный **I**, X = $OOC(CH_3)_3$. Последний также получен из **I** (X = OOH) и $(CH_3)_3COH$. Выход смеси **II** и **III** 75%. **II** имеет т. пл. 104—106°; **III**, т. пл. 107° (разл.).

В. Беликов

7901. **Окисление некоторых замещенных оксибензальдегидов. Трепар, Робер** (Oxydation de quelques hydroxybenzaldéhydes substitués. Traynard Philippe, Robert André), C. r. Acad, sci., 1957, **244**, № 2, 204—205 (франц.)

Показано, что C_6H_5CHO (*I*), 4-OH-I (**II**), 3-O_2N,4-OH-**I** (**III**), ванилин (**IV**), 5-нитро-**IV** (**V**) и вератровый альдегид (**VI**) с большим трудом окисляются в кислой среде (напр., хромовой смесью) в соответствующие карбоновые к-ты. Во многих случаях р-ция приводит к полному разрушению молекулы оксиальдегидов, сопровождаемому образованием CO_2 (в случае **V** и **VI**), или к их полимеризации (в случае **II**). При окислении **IV** на холоду преобладают процессы полимиризации (образование дегидро-5,5′-диванилина), при более жестких условиях р-ция приводит к разрушению молекулы. Окисление **III** (100°, 8 час.) приводит к смеси 3-нитро-4-оксибензойной к-ты и не вошедшего в р-цию альдегида. В щел. условиях (в присутствии Ag_2O или $BaCO_3$) все указанные альдегиды легко превращаются в соответствующие к-ты при действии кислорода воздуха. А. Травин

7902. **Попытки получения 2,6,2′,6′-тетразамещенных дифенохинонов. Гольдшмидт, Суханек** (Versuche zur Darstellung 2,6,2′,6′-tetrasubstituierter Diphenochinone. Goldschmidt Stefan, Suchanek Liselotte), Chem. Ber., 1957, 90, № 1, 19—28 (нем.)

При попытках окисления (2-R-4-R′-6-R″C_6H_2)$_2$ (**I**), где R = R″ = Cl, R′ = HO (**Iа**), R = Cl, R′ = R″ = HO (**Iб**) или R = R″ = Br, R′ = NH_2 (**Iв**), действием PbO_2 или HClO вместо ожидаемых 2,6,2′,6′-тетразамещ. дифенохинонов (ТЗХ) вследствие пространственных затруднений получаются аморфные высокомолекулярные в-ва; попытка получения ТЗХ окислением *м*-ксиленола (**II**) также оказалась неудачной; р-ции, по-видимому, идут с промежуточным образованием свободных радикалов. **I** синтезируют нагреванием 2-R-4-R′-6-R″C_6H_2J (**III**) с Cu-бронзой (**IV**), прокаленной в токе N_2 и активированной J_2 (Kleiderer E. C., Adams R., J. Amer. Chem. Soc., 1933, 55, 4225); в случае **III** (R = R″ = Cl, R′ = NH_2; R = R″ = Br, R′ = $COOCH_3$ или R = R″ = CH_3, R′ = CH_3O) **I** не получаются; неудачной оказалась попытка переведения **I** (R = R″ = Cl, R′ = NH_2) в **Iа** диазометодом; неудачу потерпела также попытка частичного деметилирования **I** (R = Cl, R′ = R″ = CH_3O), приводящая к **Iб**. 15 *г* *n*-HOC_6H_4NO (**V**) в 100 *мл* эфира и 50 *мл* CH_3OH прибавляют к 150 *мл* CH_3OH, насыщ. HCl, при пропускании HCl (< 5°); после полного насыщения HCl осадок промывают эфиром, получают 2,6-Cl_2-4-$CH_3OC_6H_2NH_2$ (**VI**), выход 39%, т. пл. 72°. Из **VI** с помощью диазометода получают **III**, R = R″ = Cl, R′ = CH_3O (**IIIа**), выход 25%, т. пл. 62° (из петр. эф., после возгонки). 0,01 моля **IIIа** нагревают 4 часа в запаянной трубке с 12 *г* **IV**, плав экстрагируют C_6H_6, остаток после удаления р-рителя

извлекают эфиром, экстракт медленно упаривают, кристаллы дробно возгоняют при 135—145°, получают **I**, R = R″ = Cl, R′ = CH_3O (**Iг**), выход 79%, т. пл. 139,5—140° (из CH_3OH). 0,005 моля **Iг** кипятят ~ 1 час с 5 *г* $NC_5H_5 \cdot HCl$, промывают осадок водой, растворяют в эфире, экстрагируют 2н. NaOH, водн. экстракт подкисляют, извлекают эфиром, из экстракта выделяют **Iа**, выход 78%, т. пл. 183—184°. 2,6-Cl_2-4-$C_2H_5OC_6H_2NH_2$ при помощи диазометода аналогично **VI** переводят в **III**, R = R″ = Cl, R′ = C_2H_5O (**IIIб**), выход 15—18%, т. кип. 118°, т. пл. 34—34,5° (из водн. CH_3OH); действием **IV** на **IIIб** получают **I**, R = R″ = Cl, R′ = C_2H_5O (**Iд**), выход 60—63%, т. пл. 158—159° (из CH_3OH, после возгонки при 120°/2 *мм*). **Iд** превращают в **Iа** подобно **Iг**. Аналогично **Iг** синтезируют **I**, R = R″ = Cl, R′ = $COOCH_3$ (**Iе**), т. пл. 152°. Из 2 *г* **Iе** и 6 *г* $N_2H_4 \cdot H_2O$ (6 час. при 100°) с выходом 75%, получают дигидразид, из 1,5 *г* которого в *мл* 1 н. HCl и 1 *г* $NaNO_2$ в 15 *мл* воды (охлаждение льдом) образуется диазид, кипячением последнего с небольшим кол-вом абс. спирта получают **I**, R = R″ = Cl, R′ = C_2H_5OOCNH (**Iж**), выход 71%, т. пл. 105—110° (разл.). 1,5 *г* **Iж** нагревают с конц. HCl в запаянной трубке 1—2 часа при 140°; без выделения **I** (R = R″ = Cl, R = NH_2), полученный р-р диазотируют, но вместо ожидаемого **Iа** получают осадок, почти нерастворимый в NaOH. 3 *г* **III** (R = R″ = Cl, R′ = COOH) нагревают при ~ 100° с 25 *мл* $SOCl_2$, остаток после удаления $SOCl_2$ обрабатывают при —20° конц. NH_4OH, нагревают 1 час при 100°, получают **III**, R = R″ = Cl, R = $CONH_2$ (**IIIв**), выход 96%, т. пл. 215—216° (разл., из CH_3OH). При нагревании **IIIв** с **IV** 2 часа при 250—300° выделяют только 6% 3,5-$Cl_2C_6H_3CONH_2$ и 10—12% **IIIв**. 30 *г* 4-$NH_2C_6H_4COOCH_3$ в 450 *мл* CH_3OH бромируют р-ром 20 *мл* Br_2 в воде, получают 3,5-Br_2-4-$NH_2C_6H_2COOCH_3$ (**VII**), выход 98—100%, т. пл. 131°, **VII** при помощи диазометода превращают в **III**, R = R″ = CH_3, R′ = $COOCH_3$ (**IIIг**), выход 89%, т. пл. 141° (из CH_3OH). Нагреванием **IIIг** с **IV** получают некристаллизующуюся массу. К 10,5 *г* **II** в 500 *мл* 1 н. KOH прибавляют 3 *г* HJO_4 и 8,7 *г* J_2, после подкисления осадок растворяют в NaOH и пропусканием CO_2 осаждают **III**, R = R″ = CH_3, R′ = HO (**IIIд**), выход 73—75%, т. пл. 135—136° (из CH_3OH, после возгонки). Из 3,6 *г* **IIIд**, в 40 *мл* 2 н. NaOH с 10 *г* $(CH_3)_2SO_4$ синтезируют **III**, R = R″ = CH_3, R′ = CH_3O (**IIIе**), выход 47%, т. кип. 118—120°/2,5 *мм*. Нагреванием **IIIе** с **IV** получают следы 3,5-$(CH_3)_2C_6H_3OCH_3$ и **IIIе**. В р-р 10 *г* **V** в 50 *мл* CH_3OH и 50 *мл* эфира при 25—30° пропускают HCl до насыщения, оставляют на 1 час в охлаждающей смеси, осадок промывают эфиром и охлажд. CH_3OH, действием Na_2CO_3 выделяют основание, экстрагируют эфиром, удаляют р-ритель, остаток возгоняют, получают 6-Cl-2,4-$(CH_3O)_2C_6H_2NH_2$ (**VIII**), т. пл. 46° (из CH_3OH). 5 *г* хлоргидрата (ХГ) **VIII**, 60 *мл* спирта, 30 *мл* конц. HCl и 5 *г* $NaNO_2$ нагревают при ~ 100° 1 час, масло, выделяющееся при разбавлении водой, экстрагируют эфиром, получают 5-Cl-1,3-$(CH_3O)_2C_6H_3$, т. кип. 113°/5—6 *мм*, т. пл. 38° (идентифицируют переводом в 5-хлоррезорцин, т. пл. 119°, моногидрат, т. пл. 66,5°). Из 6 *г* ХГ **VIII** (HCl к-та), 1,8 *г* $NaNO_2$, 12 *г* KJ и 0,5 *г* J_2, 50°, ~ 5 час.) получают **III**, R = Cl, R′ = R″ = CH_3O (**IIIж**), выход 56%, т. кип. 131°/0,15 *мм*, т. пл. 85—86° (из CH_3OH). 6 *г* **IIIж** и 15 *г* **IV** нагревают 4 часа при 180—190°, экстрагируют 6 час. C_6H_6, получают **I**, R = Cl, R′ = R″ = CH_3O (**Iз**), выход 85—89%, т. пл. 155—156° (из бзл., после возгонки). 1 *г* **Iз** и 3,5 *г* $NC_5H_5 \cdot HCl$ кипятят 30 мин. и обрабатывают, как в случае **Iа**, получают **Iб**, т. пл. 235°. Приводятся УФ-спектры **Iа, б, в**, $(3,5\text{-}Cl_2\text{-}4\text{-}HOC_6H_2)_2$, $(4\text{-}HOC_6H_4)_2$, $(4\text{-}NH_2C_6H_4)_2$, 3,5-HOC_6H_3Cl, 3,5-$Cl_2C_6H_3OH$ и 3,5-$Br_2C_6H_3NH_2$.

В. Скородумов

7903. Реакция кетонов с аммиачным раствором окиси серебра. II. Векслер В. И., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 6, 1622—1626

Реакция дибензилкетона (**I**) с аммиачным р-ром Ag_2O идет более продолжительное время (до 227 час. при 18°) и требует большего кол-ва окислителя (почти в 2 раза), чем подобная р-ция с метилбензилкетоном (**II**) (см. Ж. общ. химии, 1952, **22**, 1338). Повышенный расход Ag_2O в случае **I** соответствует числу CH_2-групп в **I** и указывает на то, что **I** и **II** не реагируют с Ag_2O в енольной форме (одна—C=C(OH)-группировка в обоих случаях). Показано, что в случае **II** расход Ag_2O (0,64 моля на 1 моль **II**) не изменяется при изменении условий р-ции и не зависит от кол-ва щелочи, тогда как в случае **I** постоянства соотношений Ag_2O и **I** не наблюдается, по-видимому, вследствие деструктивных процессов (напр., образование C_6H_5COOH). С целью выяснения механизма р-ции изучено взаимодействие Ag_2O с фенилацетилкарбинолом (**III**). Показано, что на окисление 1 моля **III** расходуется 2 моля Ag_2O и образуются C_6H_5COOH и CH_3COOH. Следовательно, по мнению автора, **III** не является промежуточным продуктом р-ции. Окисление не идет по СО-группе, так как среди продуктов обнаружить фенилуксусную к-ту не удалось. Предположение о наличии последовательных процессов конденсации (под влиянием NaOH адсорбированной на Ag_2O) и окисления отвергается, так как окисление идет с Ag_2O, заведомо свободной от щелочи. Автор полагает, что при взаимодействии **I** и **II** с аммиачным р-ром Ag_2O имеет место единый окислительно-конденсационный процесс.

В. Антонов

7904. Синтез тиосемикарбазонов и *м*-йодбензгидразонов некоторых галогенопроизводных бензофенона. Новикова Е. С., Егоршина Л. А., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 5, 1249—1252

Получен ряд новых тиосемикарбазонов (Т) и *м*-йодбензгидразонов (И) с целью изыскания активных противотуберкулезных в-в. Смесь 0,005 моля кетона, 0,005 моля тиосемикарбазида, 50 *мл* 98%-ного спирта и 3 капель лед. CH_3COOH нагревают 6 час. при 100°, получают [перечислены кетон, из которого получен Т, выход Т в % и т. пл. в °С (из сп.)]: *м*-йодбензофенон (**I**), 71, 168,5—169,5; *м*-йод-*п*-фторбензофенон (**II**), 61, 201—202; *м*-йод-*п*′-хлорбензофенон, 60, 164—165; *м*-йод-*п*′-бромбензофенон (**III**), 51,3, 145—146; *м*-йод-*п*′-метилбензофенон (**IV**), 55, 181,5—182,5. Аналогично получают И (перечислены кетон, из которого получен И, выход И в % и т. пл. в °С): **I**, 33, 133,5—135,5; *п*-йодбензофенон, 14, 163—164; **IV**, 29, 143,5—144,5; **III**, 19, 188—189; **II** 7, 178—179; *п*-йод-*п*′-фторбензофенон, 25, 164,5—165,5. При увеличении числа атомов галоида в молекуле хим. активность карбонильной группы падает и авторам не удалось получить Т и И тригалоидозамещ. бензофенонов. Микробиологич. исследования проводились методом поверхностной пленки на жидкой картофельной среде со штаммом туберкулезных бактерий типа «Академия»; пробы выдерживались в термостате 8—10 дней. Результаты исследований показывают, что И значительно менее активны, чем Т галоидбензофенонов; накопление атомов галоида в молекуле уменьшает бактериостатич. активность в-ва; бактериостатич. активность снижается в ряду Т: *м*-$JC_6H_4COC_6H_5$ > *м*-$JC_6H_4COC_6H_4F$-*п* > *м*-$JC_6H_4COC_6H_4Cl$-*п*; наиболее активные соединения содержат галоид в мета-положении.

Г. Швехгеймер

7905. Взаимодействие фенацилхлорида и водной щелочи. Иборн (The interaction of phenacyl chloride and aqueous alkali. Eaborn C.), J. Chem. Soc., 1957, Apr., 1935—1936 (англ.)

Образование миндальной к-ты (**I**) при взаимодействии фенацилхлорида (**II**) с водн. щелочью вызвано, по мнению авторов, окислением кислородом воздуха

первоначально образующегося фенацилового спирта (III). Это предположение подтверждается значительным снижением кол-ва I при проведении р-ции в атмосфере N_2. Нагреванием 5 *г* II с 10 *г* NaOH в 100 *мл* воды при 65—70° в течение 30 мин. получают I, выход 43%, т. пл. 118—120° (из эф.-бзн.). При проведении р-ции в присутствии более чем 30% CH_3OH I не образуется. Из 5 *г* III и 5 *г* NaOH в 100 *мл* воды при 65—70° получают 2,1 *г* I. Т. Краснова

7906. **Некоторые производные 2,4-диоксибутирофенона (резбутирофенона) и 2,4-диоксибензофенона (резбензофенона). Далви, Джадхав** (Some derivatives of 2:4-dihydroxybutyrophenone (resbutyrophenone) and 2:4-dihydroxybenzophenone (resbenzophenone). Dalvi V. J., Jadhav G. V.), J. Univ. Bombay, 1956, (A—B), **25**, № 3, A19—A22 (англ.)

Получен ряд бромнитропроизводных 2,4-диоксибутирофенона (I) и 2,4-диоксибензофенона (II). К р-ру 10 *г* I в 100 *мл* CH_3COOH при 0° прибавляют 50 *мл* HNO_3 (d 1,4), снимают охлаждение и, когда т-ра достигает 45°, смесь разбавляют и получают 5 *г* 2,4-диокси-5-нитробутирофенона, т. пл. 120—121° (из разб. сп.), бромирование которого в CH_3COOH приводит к 2,4-диокси-3-бром-5-нитробутирофенону, т. пл. 120—121° (из разб. сп.). Нагревают при ~ 95° 3 часа р-р 1,5 *г* 2-нитрорезорцина, 3 *г* $AlCl_3$ и 1,6 *г* $(C_3H_7CO)_2O$ в 20 *мл* $C_6H_5NO_2$ и после выливания на лед выделяют 1 *г* 2,4-диокси-3-нитробутирофенона, т. пл. 90—91° (из петр. эф.), бромирование которого дает 2,4-диокси-3-нитро-5-бромбутирофенон, т. пл. 104—105° (из разб. сп.). Метилирование I $(CH_3)_2SO_4$ в присутствии NaOH приводит к 2-окси-4-метоксибутирофенону, выход 60%, т. кип. 162—164°/8 *мм*. Нитрование II дает 2,4-диокси-5-нитробензофенон, т. пл. 144—145° (из сп.), при бромировании которого получают 2,4-диокси-3-бром-5-нитробензофенон III), т. пл. 208—209° (из CH_3COOH). Нагревают 1 час при 95° р-р 3 *г* 2-нитрорезорцина, 5,4 *г* $AlCl_3$ и 3 *мл* C_6H_5COCl в 20 *мл* $C_6H_5NO_2$. Получают 2-нитро-3-окси-4,6-дибензоилфенол, т. пл. 215—216° (из CH_3COOH), и 2,4-диокси-3-нитробензофенон, т. пл. 144—145° (из разб. сп.). Последний при бромировании дает 2,4-диокси-3-нитро-5-бромбензофенон, т. пл. 110—111° (из петр. эф.). Бромирование II 1 молем Br_2 приводит к 2,4-диокси-5-бромбензофенону (IV), т. пл. 148—149° (из разб. сп.), а при использовании избытка Br_2 получается 2,4-диокси-3,5-дибромбензофенон, т. пл. 150—151° (из сп.). Нитрование IV дает III. В. Б.

7907. **Получение метилфенилкеталей жирноароматических α-кетоспиртов. Угольникова Г. А.**, Ж. Общ. Химии, 1957, **27**, № 2, 343—345

При взаимодействии метиллактолидов $C_6H_5C(OCH_3)-C(R)(R')O$ с фенолом в C_6H_6 при ~ 20° происходит раскрытие окисного цикла со стороны метоксигруппы и образуются метилфенилкетали соответствующих α-кетоспиртов $C_6H_5C(OCH_3)(OC_6H_5)C(OH)RR'$, где R = C_2H_5, R' = H, т. пл. 143° (I); R = C_3H_7, R' = H, т. пл. 109,5—110° (II); R = R' = CH_3, т. пл. 121—122° (III). Те же кетали получаются при действии фенолята натрия на соответствующие бромкетоны $C_6H_5COC(Br)RR'$ в CH_3OH при 40—50°. I, II и III легко гидролизуются при слабом нагревании с 5%-ным водно-спирт. р-ром H_2SO_4. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 21154. Э. Сафонова

7908. **Новый синтез ариловых эфиров ароматических кислот. Коппок** (New synthesis of aryl esters of aromatic acids. Coppock Wm. H.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 3, 325—326 (англ.)

ArCOOAr' (I) получают взаимодействием ArH с ClCOOAr' (II) в присутствии $AlCl_3$. 0,0128 моля II, Ar = C_6H_5, 0,013 моля $AlCl_3$ и 100 *мл* C_6H_6 нагревают при ~100°, по окончании выделения HCl (~ 1 час) выливают в охлаж. льдом разб. HCl, из бензольного слоя после промывания 5%-ным NaOH и отгонки C_6H_6 с паром получают Ar = Ar' = C_6H_5, выход 64%, т. пл. 66—68°. Аналогично получают I [даны Ar, Ar', время р-ции в часах, выход в %, т. пл. в °C (из сп.)]: C_6H_5, *n*-ClC_6H_4, 5, 58, 88—89; C_6H_5, *n*-$C_6H_5C_6H_4$, 0,75, 51, 147—148; *n*-$CH_3C_6H_4$, *n*-$C_6H_5C_6H_4$, 1, 30, 131—133. М. Карпейский

7909. **Новые 4,6-диарилсалициловые кислоты. Хансон** (Nouveaux acides 4,6-diarylsalicyliques. Hanson G. A.), Bull. Soc. chim. belges, 1957, **66**, № 3-4, 244—250 (франц.; рез. англ.)

Конденсацией халконов с $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (I) и последующим дегидрированием по методу, описанному ранее (РЖХим, 1957, 47925), синтезированы 4-фенил-6-(*o*-метоксифенил)-салициловая (II), 4,6-ди-(*n*-анизил)-салициловая (III) и 4-(*n*-анизил)-6-(2',3'-диметоксифенил)-салициловая (IV) к-ты. Из 10 *г* 2-метоксихалкона (V), 5,5 *г* I в 50 *мл* спирта и 10 *мл* 10%-ного р-ра NaOH (30 мин., ~ 95°) получают этиловый эфир 3-фенил-5-(*o*-метоксифенил)-циклогексен-2-он-1-карбоновой-6 к-ты (VI), выход 60%, т. пл. 77° (из сп.). При конденсации V с I в присутствии C_2H_5ONa выход VI 58%; в присутствии пиперидина (VII) 40%. Из 5,2 *г* VI в 25 *мл* CS_2, и 2,4 *г* брома в 10 *мл* CS_2 получают этиловый эфир II в виде масла. Полученное масло растворяют в 20 *мл* CH_3OH, прибавляют р-р 4 *г* KOH в 30 *мл* воды, кипятят 15 час., разбавляют водой, подкисляют разб. HCl и через сутки отфильтровывают II, выход 79%, т. пл. 174—175° (из водн. CH_3OH). К р-ру 0,5 *г* Na в 30 *мл* абс. спирта прибавляют 5 *г* 4,4'-диметоксихалкона (VIII) и 2,5 *г* I и кипятят 1 час, выделяют этиловый эфир 3,5-ди-(*n*-анизил)-циклогексен-2-он-1-карбоновой-6 к-ты (IX) с выходом 50%, т. пл. 128° (из сп.). При р-ции VIII с I в условиях получения VI выход IX 43%; при конденсации в присутствии VII выделяют следы IX. IX дегидрируют бромом и полученный этиловый эфир III омыляют, как описано выше, выход III 80%, т. пл. 198° (разл.; из сп.). К р-ру 4 *г* 2,3,4'-триметоксихалкона (X) и 1,8 *г* I в 25 *мл* абс. спирта прибавляют 2 *мл* VII и кипятят 17 час., получают этиловый эфир 3-(*n*-анизил)-5-(2',3'-диметоксифенил)-циклогексен-2-он-1-карбоновой-6 к-ты (XI), выход 85%, т. пл. 101—103° (из сп.). При р-ции X с I в условиях получения VI выход XI составляет 36%. Действием Br_2 XI превращают в этиловый эфир IV, выход 61%, т. пл. 125—126° (из сп.). Омылением этилового эфира IV в описанных выше условиях получают IV · H_2O с выходом 82%, т. пл. 90—95° (из водн. сп.); при дальнейшем нагревании теряет воду, давая, вероятно, лактон IV, т. пл. 147—148°. П. Аронович

7910. **Исследование в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщение IX. β-Диалкиламиноэтиловые и γ-диалкиламинопропиловые эфиры диалкилфенилуксусных кислот. Мнджоян А. Л., Татевосян Г. Т., Агбалян С. Г.**, Докл. АН Арм. ССР, 1957, **25**, № 1, 11—24 (рез. арм.)

С целью получения новых спазмолитиков синтезирован ряд диалкиламиноалкиловых эфиров диалкилфенилуксусных к-т $C_6H_5CR'R''COO(CH_2)_nNR_2$ (I) по схеме: CHR'R''COOH (II) → CBrR'R''COOH (III) → → $C_6H_5CR'R''COOH$ (IV) → $C_6H_5CR'R''COCl$ (V) + $HO(CH_2)_nNR_2$ (VI) → I. Бромирование II осуществлено по методу Зелинского-Фольгарда. Строение IV в виде их этиловых эфиров подтверждено спектральным анализом. VI ($n = 3$) получены по следующей схеме: $Br(CH_2)_3Br$ → $Br(CH_2)_3OCOCH_3$ → $R_2N(CH_2)_3OCOCH_3$ → VI. Предварительные фармакологич. испытания I в виде хлоргидратов (ХГ), йодметилатов (ИМ) и йодэтилатов (ИЭ) показали их высокую спазмолитич. активность. К 1,5 моля II и 0,5 *г-атома* красного P прибавля-

ют при ~ 100° по каплям 3 моля Br_2 **(или несколько больше** до устойчивой окраски), нагревают 3—4 часа, через ~12 час. порциями вносят в 1 *л* кипящей воды, кипятят 1—2 часа, экстрагируют эфиром и получают **III** (приводятся R′, R″, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, CH_3, 68, 112/15, —, —; CH_3 C_2H_5, 77,4, 108—110/6, 1,4768, 1,4701; CH_3, C_3H_7, 85, 112—116/7, 1,4703, 1,3590; CH_3, C_4H_9, 73, 128—130/5, 1,4730, 1,3246; C_2H_5, C_2H_5, 82, 109—112/5, 1,4790, 1,4390, C_2H_5, C_3H_7, 73,3, 125—130/5, 1,4775, 1,3562; C_2H_5, C_4H_9, 87,5, 130—132/6—7, 1,4768, 1,2978; C_3H_7, C_3H_7, 80, 126—130/5, 1,4760, 1,3073; C_3H_7, C_4H_9, 80,5, 130—133/3, 1,4710, 1,2693; C_4H_9, C_4H_9, 80, 135—140/5, 1,4680, 1,1623. К 0,65 моля **III** в 600 *мл* C_6H_6 **при ~** 0° постепенно вносят 175 *г* $AlCl_3$, нагревают при ~100° **15 час., при ~**0° **прибавляют по каплям воду и** HCl (1 : 1) до растворения осадка, органич. слой дважды встряхивают с 100 *мл* 20%-ного NaOH, водн. слой промывают эфиром, подкисляют HCl и получают **IV** (приводятся R′, R″, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, CH_3, 60, 160/15, —, —; CH_3, C_2H_5, 46,2, 164—165/11, —, —; CH_3, C_3H_7, 34,1, 148/3, 1,5090, 1,0406; CH_3, C_4H_9, 38,9, 162—164/7, 1,5082, 1,0206; C_2H_5, C_2H_5, 49,8, 153—155/5, 1,5092, 1,0358; C_2H_5, C_3H_7, 43, 151—154/3, 1,5035, 1,0211; C_2H_5, C_4H_9, 46, 156—158/4, 1,5025, 1,0063; C_3H_7, C_3H_7, 36,2, 167/5, 1,5010, 1,0063; C_3H_7, C_4H_9, 44,4, 160/3, 1,5010, 0,9960; C_4H_9, C_4H_9, 35, 170/4, 1,4985, 0,9837. Из 0,25 моля **IV** и 0,3 моля $SOCl_2$ в 100 *мл* C_6H_6 (~100°, 8 час.) получают **V** (приводятся R′, R″, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, CH_3, 93,4, 111—114/7—8, 1,5120, 1,1108; CH_3, C_2H_5, 94, 104/4, 1,5170, 1,08338; CH_3, C_3H_7, 97,1, 108—109/6, 1,4980, 1,0590; CH_3, C_4H_9, 92, 120—122/6, 1,5070, 1,0476; C_2H_5, C_2H_5, 94, 113—115/8, 1,5125, 1,0699; C_2H_5, C_3H_7, 90,5, 107—109/5, 1,5075, 1,0498; C_2H_5, C_4H_9, 90, 134—135/7, 1,5030, 1,0331; C_3H_7, C_3H_7, 90, 138/7, 1,5030, 1,0336; C_3H_7, C_4H_9, 92,3, 145/5, 1,4990, 1,0190; C_4H_9, C_4H_6, 96,5, 140—142/3, 1,5000, 1,0109. К 0,05 моля **V** в 100 *мл* C_6H_6 осторожно прибавляют 0,06 моля **VI** в 50 *мл* C_6H_6, нагревают 6—8 час. при ~100°, обрабатывают насыщ. Na_2CO_3 до растворения осадка, эфиром экстрагируют **I** (приводятся R′, R″, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, т. пл. ХГ, ИМ, ИЭ и цитратов в °С): для $n = 2$ и R = CH_3: CH_3, CH_3, 61,5, 122/5, 1,4950, 1,0027, 101, 132, 150, 93; CH_3, C_2H_5, 63,1, 132/4, 1,4938, 0,9910, 93—94, 129, —, 101; CH_3, C_3H_7, 73, 147/4, 1,4882, 0,9779, —, 107, —, 106—107; CH_3, C_4H_9, 80, 153—154/6, 1,4893, 0,9728, —, 92, — —; C_2H_5, C_2H_5, 77,3, 145—146/4, 1,4913, 0,9803, 129, 133, —, —; C_2H_5, C_3H_7, 77,8, 148—149/4, 1,4893, 0,9698, —, —, —, 140; C_2H_5, C_4H_9, 79, 160—161/3, 1,4850, 0,9500, —, 135, 112, 115; C_3H_7, C_3H_7, 81,1, 155—156/4, 1,4868, 0,9638, 73, 136, 117, 132; C_3H_7, C_4H_9, 79,2, 173—174/5, 1,4850, 0,9620, —, —, —, 79; C_4H_9, C_4H_9, 86, 179/4, 1,4862, 0,9514, —, 101, —, 106; для $n = 2$ и R = C_2H_5: CH_3, CH_3, 68, 131/4, 1,4915, 0,9881, 134, 121, 148, 101; CH_3, C_2H_5, 76, 152—154/4, 1,4940, 0,9814, —, —, 78, 99—100; CH_3, C_3H_7, 79,9, 159/5, 1,4880, 0,9680, 83, —, 96, 109—110; CH_3, C_4H_9, 76,4, 183—185/7, 1,4893, 0,9630, —, —, —, 113; C_2H_5, C_2H_5, 72, 162—164/5, 1,4910, 0,9696, 86, —, 108, 131; C_2H_5, C_3H_7, 81,5, 163—164/5, 1,4902, 0,9664, 62, —, —, 100; C_2H_5, C_4H_9, 85,6, 167/4, 1,4860, 0,9550, 105—106, —, 118, 107—109; C_3H_7, C_3H_7, 76,5, 180—182/4, 1,4850, 0,9559, 107—108, —, 115, 108; C_3H_7, C_4H_9, 82,6, 183/5, 1,4868, 0,9586, —, —, —, 138; C_4H_9, C_4H_9, 81,5, 187—190/5, 1,4877, 0,9495, —, —, —, 92; для $n = 3$ и R = CH_3: CH_3, CH_3, 73,3, 129/4, 1,4915, 0,9904, 128, 110, 95, 130; CH_3, C_2H_5, 77,5, 173—174/6—7, 1,4930, 0,9828, 113—115, 132, —, 79—80; CH_3, C_3H_7, 80,1, 169/5, 1,4870, 0,9696, —, 82, —, 88; CH_3, C_4H_9, 84,6, 186—187/12, 1,4885, 0,9172; —, —, —, 91; C_2H_5, C_2H_5, 88,9, 155—156/4, 1,4900, 0,9748, 99—100. 128, 112, 117; C_2H_5, C_3H_7, 69,4, 178—180/9, 1,4885, 0,9668, —, 103, —, 111; C_2H_5, C_4H_9, 78, 163—167/6, 1,4870, 0,9534, 79, —, —, 85; C_3H_7, C_3H_7, 83,7, 182—183/7, 1,4870, 0,9625, 80, 116, —, 82; C_3H_7, C_4H_9, 75,3, 180—181/4, 1,4844, 0,9505, —, —, —, —; C_4H_9, C_4H_9, 89,7, 191/5, 1,4816, 0,9479, —, —, —, 81; для $n = 3$ и R = C_2H_5: CH_3, CH_3, 75,2, 141/4, 1,4890, 0,9756, 87—88, 69, 103, 97; CH_3, C_2H_5, 79,1, 181—182/5, 1,4940, 0,9812, 85, —, —, 100—101; CH_3, C_3H_7, 73, 175—176/5, 1,4865, 0,9624, —, 138, 97, 86; CH_3, C_4H_9, 90,5, 175—178/5, 1,4900, 0,9657, —, —, —, 100; C_2H_5, C_2H_5, 73,5, 160—162/4, 1,4923, 0,9756, —, —, —, 102—103; C_2H_5, C_3H_7, 86,3 173—175/5, 1,4904, 0,9705, —, —, —, 104—105; C_2H_5, C_4H_9, 73,4, 178—181/4, 1,4875, 0,9551, —, —, —, 118; C_3H_7, C_3H_7, 81,6, 175—176/4, 1,4888, 0,9617, —, —, —, 117; C_3H_7, C_4H_9, 73, 189—191/5, 1,4877, 0,9490, —, —, —, —; C_4H_9, C_4H_9, 92,1, 193—194/4, 1,4875, 0,9466, —, —, —, 115. Сообщение VIII см. РЖХим, 1956, 50687.

Ю. В.

7911. Амидины и их местноанестезирующая активность. I. N,N′-дизамещенные амидины. Цацас, Делаби, **Кевовилле, Дамьен, Бланпен** (Amidines et activité anesthésique locale. I mémoire: Acétamidines NN′-disubstituées. Tsatsas G., Delaby R., Quevauviller A., Damiens R., Blanpin O., m-lle), Ann. pharmac. franç., 1956, **14**, № 9-10, 607—621 (франц.)

Конденсацией $ArNH_2$ с $Ar'NHCOCH_3$ в присутствии $POCl_3$ синтезированы $ArN{=}C(CH_3)NHAr'$ (**Iа—к**, где **а** Ar = $C_6H_4OCH(CH_3)_2$, Ar′ = C_6H_5; **б** Ar = Ar′ = *n*-$C_6H_4OCH(CH_3)_2$; **в** Ar = *n*-$C_6H_4OCH(CH_3)_2$, Ar′ = *n*-$C_6H_4OC_2H_5$; **г** Ar = *o*-$C_6H_4OC_2H_5$, Ar′ = *o*-$C_6H_4OCH(CH_3)_2$; **д** Ar = *n*-$C_6H_4OCH(CH_3)_2$, Ar′ = *o*-$C_6H_4OCH(CH_3)_2$; **е** Ar = *n*-$C_6H_4COOC_2H_5$, Ar′ = *n*-$C_6H_4OCH(CH_3)_2$; **ж** Ar = *n*-$C_6H_4COOC_4H_9$, Ar′ = *n*-$C_6H_4OCH(CH_3)_2$; **з** Ar = Ar′ = C_6H_5; **и** Ar = β-нафтил, Ar′ = *n*-$C_6H_4OCH(CH_3)_2$; **к** Ar = α-нафтил, Ar′ = *n*-$C_6H_4OCH_3(CH_3)_2$). Все **I** токсичны, причем некоторые из них, особенно **Iи**, обладают значительным местноанестезирующим действием. Обсужден предполагаемый механизм р-ции. Исходные *o*-[т. пл. 50° (из лигр.)] и *n*-[**II**, т. пл. 132° (из сп.)]-изопропоксиацетанилиды получены с 75 и 82%-ными выходами кипячением 4 часа *o*- или *n*-ацетаминофенолов с избытком $(CH_3)_2CHBr$ в спирт. р-ре KOH. **II** синтезирован также каталитич. восстановлением *n*-изопропоксинитробензола (**III**) и ацетилированием образующегося изопропоксианилина (**IV**). **III** получен нагреванием (4 часа, 130°) нитрофенола, конц. р-ра KOH и $(CH_3)_2CHBr$ в спирте, выход **III** 60%, т. кип. 148°/11 *мм*, т. пл. 33°. 55 *г* **III** в 0,2 *л* спирта восстанавливают в присутствии 2 *г* Pt (из PtO_2) или 11 *г* скелетного Ni и получают **IV**, выход колич., т. кип. 125°/12 *мм*. Смесь 0,01 моля **I**, 0,01 моля ацетанилида, 3 *мл* $POCl_3$ и 10 *мл* C_6H_6 нагревают 2 часа при 100°, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в горячей воде, подщелачивают при 0° 20%-ным р-ром NaOH и извлекают эфиром **Iа**, выход 92%, т. пл. 108—109° (из эф.-петр. эф.); хлоргидрат (ХГ), т. пл. 180—182° (из сп.-эф.). Аналогично получают (указаны **I**, выход в % и т. пл. в °С оснований и ХГ): **б** 83, —, 203; **в**, 95,7, 185—186; **г**, 90, —, 134; **д**, 85, 88—89, —; **е**, 92, —, 189—190; **ж**, 88, —, 168; **з**, 85, 132, 219—220; **и**, 93, 121—123, 198; **к**, 90, 76—77, 194.

Д. Витковский

7912. Амидины и их местноанестезирующая активность. II. N,N′-динафтилациламидины и симметричные N,N′-дизамещенные фенилен-бис-ацетамидины. Цацас, Делаби (Amidines et activité anestésique locale. II mémoire: N.N′-dinaphtyl acidylamidines et phénylène *bis*-acétamidines N.N′-disubstituées symétriques. Tsatsas G., Delaby R.), Ann. pharmac. franç., 1956, **14**, № 9-10, 621—635 (франц.)

Конденсацией α-(**Iа**) или β-(**Iб**)-нафтиламинов с их ацильными производными RCONHR′ (**IIа—з**, где **а**, **б** R = CH_3; **в** R = C_2H_5; **г** R = C_3H_7; **д** R = C_2H_5; **е**, **ж** R = $C_6H_5CH_2$; **а,в,г,е** R′ = α-нафтил; **б,д,ж** R′ = β-нафтил) в присутствии $PoCl_3$ или PCl_5 синтезированы N,N′-дизамещ. амидины $R''N{=}C(R)NHR'$ (**IIIа—з**, где **а,б,в** R = CH_3; **г**, **д** R = C_2H_5; **е** R = C_3H_7; **ж**, **з** R = $CH_2C_6H_5$; **а,г,з** R′ = R″ = α-нафтил; **б,д,е,ж** R′ = R″ = β-нафтил;

и R′ = α-нафтил, R″ = β-нафтил); аналогично из *п*-фенилендиамина (IV) и ацетатов анилина (V), *п*-толуидина (VI) или Iб получены диамидины 1,4-C_6H_4[NHC(CH_3)=NR]$_2$ (VIIa — в, где а R = C_6H_5, б R = *п*-C_6H_4-CH_3, в R = β-нафтил), а из *м*-фенилендиамина и V или VI — *м*-фениленди-(N-фенилацетамидин) (VIIIa) и *м*-фениленди-(N-*п*-толуилацетамидин) (VIIIб). VIIв с лучшим выходом получается при нагревании Iб с диацетатом IV, т. пл. 307—308°, и $POCl_3$; VIIб получен также из *п*-толуидина и VI. Ацилируют Ia или Iб хлорангидридами или ангидридами соответствующих к-т и получают (указаны в-во и т. пл. в °С): IIa, 159; IIб, 131-132; IIв, 127 (из сп.); IIг, 122 (т. возг. 110°/0,01 *мм*); IIд, 125 (из петр. эф.); IIе, 169 (из сп.) (т. возг. 120°/0,01 *мм*); IIж, 161 (из сп.). При нагревании Iб и C_2H_5COOH, кроме IIг, получается ди-β-нафтиламин, т. пл. 172°, т. возг. 160°/0,01 *мм*. 0,05 моля Ia или Iб и 0,05 моля IIa или IIб и 15 *мл* $POCl_3$ в 125 *мл* C_6H_6 кипятят 3 часа, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в разб. спирте, подщелачивают р-ром NaOH и отделяют IIIa или б, аналогично из Iб и IIa получают IIIв (указаны в-во, выход в % и т. пл. оснований и их хлоргидратов (ХГ) в °С) IIIa, 87, 139—140 (т. возг. 130°/0,01 *мм*), 273 (из сп.-эф.); IIIб, 91, 171 (из сп.) (т. возг. 150°/0,01 *мм*), 245—247 (из сп.-эф.); IIIв, 55, 135—136, 220, IIIв очищают хроматографированием его р-ра в смеси C_6H_6-петр. эфир на Al_2O_3, причем кроме IIIв вымывают C_6H_6 IIIa, выход 11,3%, и IIIб, выход 14%. 0,03 моля Ia, 0,03 моля IIг, 10 *мл* $POCl_3$ и 75 *мл* толуола кипятят 5 час., отгоняют р-ритель, остаток растворяют в спирте, подщелачивают, разбавляют водой, продукт извлекают эфиром, отгоняют эфир, отгоняют с паром Ia и извлекают эфиром IIIг, выход 88%, т. пл. 96° (из бзл.-петр. эф.); ХГ, т. пл. 236°. К 2,4 *г* PCl_5 в 30 *мл* $CHCl_3$ приливают по каплям при 0° 0,01 моля IIж в $CHCl_3$, добавляют 0,01 моля Iб в 10 *мл* $CHCl_3$, кипятят 2,5 часа, р-р концентрируют, приливают эфир, продукт отделяют, растворяют в ацетоне, подщелачивают разб. р-ром NaOH, извлекают эфиром, хроматографируют в р-ре C_6H_6 на Al_2O_3 и вымывают C_6H_6 IIIж; аналогичными приемами получают IIIд и IIIз (приведены в-во, т. пл. в °С и т. пл. ХГ в °С): IIIв, 50, 132 (из сп.), 180 (из сп.-эф.); IIIд, 75, —, 169; IIIе, 38, 104—105 (из CH_3OH), 211—212 (из сп. эф.); IIIз, 45, 134 (из CH_3OH), 240 (из сп.); VIIa, 35, 196—197 (из сп.) (т. возг. 160°/0,01 *мм*); IVб, 42, 215, —; VIIIв, 72,5, 216—218 (из сп.), —; VIIIa, 61, 216 (т. возг. 200°/0,01 *мм*), —; VIIIб, 72, 205 (т. возг. 190°/0,01 *мм*), —. Д. В.

7913. Гидролиз γ-циан-γ-фенилпимелодинитрила. Блэр, Хей (The hydrolysis of γ-cyano-γ-phenylpimelodinitrile. Blair J. McDonald, Hey D. H.), J. Chem. Soc., 1957, July, 2921—2925 (англ.)

Показано, что при частичном гидролизе γ-циан-γ-фенилпимелодинитрила (I) образуется α-2-карбоксиэтил-α-фенилглутаримид (II) (ср. РЖХим, 1955, 9495). При обработке II водн. щелочью получена γ-карбамоил-γ-фенилпимелиновая к-та (III), которая при действии Br_2 и CH_3ONa превращается в γ-карбометоксиамино-γ-фенилпимелиновую к-ту (IV). Щел. гидролиз IV приводит к γ-2-карбоксиэтил-γ-фенилбутиролактаму (V), из которого при действии HNO_2 получен γ-2-карбоксиэтил-γ-фенил-γ-бутиролактон (VI). При коротком щел. гидролизе I получена диамидомонокарбоновая к-та (VII) неустановленного строения [$C_6H_5C(COOH)(CH_2CH_2CONH_2)_2$ или $C_6H_5C(CONH_2)(CH_2CH_2CONH_2)CH_2CH_2COOH$], которая при плавлении теряет 2 молекулы воды, превращаясь в соединение типа 1,8-нафтиридина. При кипячении (7 час.) смеси 6 *г* I, 6 *г* KOH, 15 *мл* спирта и 15 *мл* воды или при нагревании (~100°, 6 час.) смеси 9 *г* I, 30 *мл* конц. H_2SO_4 и 30 *мл* воды получают соответственно 4,3 *г* и 8,4 *г* II, т. пл. 168—169° (из воды). Р-р 12 *г* II в избытке 2 н. NaOH слабо нагревают и через несколько дней подкисляют, получают 11,2 *г* III, т. пл. 177—178° (из воды). При 179° или при кипячении с конц. HCl III превращается в II. К охлажд. смеси 5 *г* III и р-ра CH_3ONa (из 1,7 *г* Na и 50 *мл* CH_3OH) медленно прибавляют 3 *г* Br_2, нагревают ~ 100°, 15 мин.), подкисляют по охлаждении CH_3COOH отгоняют CH_3OH, прибавляют воду и подкисляют конц. HCl, получают IV, выход 4,5 *г*, т. пл. 192—193° (из воды). 5 *г* IV, 4 *г* KOH в 30 *мл* воды кипятят 18 час., нейтрализуют, при 0° получают 2 *г* V, т. пл. 169—171° (из воды). В аналогичном опыте после гидролиза 4 *г* IV, охлажд. до 0°, р-р подкисляют на конго, прибавляют охлажд. до 0° р-р 2 *г* $NaNO_2$ в 3 *мл* конц. HCl и 10 *мл* воды, оставляют на ~ 12 час. при ~ 20° и нагревают, получают ~ 1 *г* VI, т. пл. 118—119° (из воды); последний получают также при кипячении (2 часа) 1 *г* IV со смесью 5 *мл* конц. HCl и 5 *мл* воды, выход 0,7 *г*. Строение VI доказано синтезом. Р-р 23 *г* фурфурилакриловой к-ты в 77 *мл* спирта и 3 *мл* воды насыщают HCl (газ), кипятят 20 мин., снова насыщают HCl и выделяют 27 *г* диэтилового эфира γ-оксопимелиновой к-ты (VIII), т. кип. 176—180°/14 *мм*. К охлажд. р-ру 20 *г* неочищ. VIII в 80 *мл* C_6H_6 прибавляют (1 час) р-р C_6H_5MgBr (из 14 *г* C_6H_5Br и 2,2 *г* Mg в 22 *мл* эфира и 22 *мл* C_6H_6), оставляют на 1 час при ~ 20°, обрабатывают льдом и разб. H_2SO_4, органич. слой упаривают, остаток кипятят 15 час. с 60 *мл* р-ра 10 *г* NaOH в смеси спирта и воды (1 : 1), прибавляют воду и C_6H_6, водн. слой упаривают до ~ 100 *мл*, обрабатывают углем и подкисляют конц. HCl, получают 3 *г* VI. Смесь 6 *г* I, 4 *г* KOH, 15 *мл* спирта и 15 *мл* воды кипятят 35 мин., упаривают в вакууме и подкисляют конц. HCl, получают 5,1 *г* VII, т. пл. 204—206° (разл.; из воды). При нагревании VII до 200° получают продукт дегидратации, выход 80%, т. пл. 201—203° (из сп.-эф.).

А. Травин

7914. Исследования в области оксидосоединений. VIII. Взаимодействие α-окисей аллиловых эфиров *о*-, *м* и *п*-нитрофенолов с диэтиламином. Чижевская И. И., Пансевич — Коляда В. И., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1223—1226

С целью фармакологич. испытания синтезированы *о*-, *м*, и *п*-нитрофенокси-2,3-оксидопропаны (I, II, III) окислением аллиловых эфиров *о*-, *м*- и *п*-нитрофенолов (IV, V, III) с помощью CH_3COO_2H (VII). При нагревании I, II и III с $(C_2H_5)_2NH$ (VIII) получены *о*-, *м*- и *п*-нитрофенокси-3-диэтиламинопропанолы-2 (IX, X, XI). IX и XI оказались активными сосудорасширяющими средствами с продолжительным действием. К 44 *г* IV в 50 *мл* безводн. эфира медленно прибавили (20—23°) 20,5 *г* 90%-ной VII. Окисление закончилось через 14 дней; продукты р-ции обработаны по ранее описанному способу (РЖХим, 1955, 18686), получено 49% I, т. кип. 160—168°/5 *мм*, т. пл. 51—52°. Аналогично из V окислением (10 дней) получен II, выход 78%, т. пл. 62—64° (из петр. эф.), из VI (10 дней) — III, выход 54%, т. пл. 67° (из петр. эф.). 10 *г* I и 12,5 *г* VIII нагрели (~100°, 2,5 часа), смешали с эфиром, промыли водой, из высушенного эфирного р-ра пропусканием HCl получен XI · HCl, т. пл. 219—220° (из сп.); IX · C_2H_5J, т. пл. 134°. Аналогично (2,5 часа, 65—70°) получены X · HCl, т. пл. 167—167,5° (из сп.); X · C_2H_5J, т. пл. 190—190,5° (из сп. + эф.), и XI · HCl, т. пл. 162—165°; XI · C_2H_5J, т. пл. 186—187° (из сп. + эф.). Сообщение VII см. РЖХим, 1956, 46880. Г. Крюкова

7915. Орто-алкилирование ароматических аминов. Эк, Наполитано, Филби, Колка (Ortho-alkylation of aromatic amines. Ecke George G., Napolitano John P., Filbey Allen H., Kolka Alfred J.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 6, 639—642 (англ.)

Первичные и вторичные ароматич. амины (АМ) алкилируются олефинами (ОЛ) в присутствии анилидов

алюминия (АА), образуя орто-алкилзамещенные. Связь ОЛ с ароматич. ядром осуществляется посредством атома С, несущего наибольшее число алкильных групп. В исследованных р-циях вторич. АМ более реакционноспособны, чем первич. АМ. Реакционная способность ОЛ падает в ряду: $CH_2{=}CH_2$ (I) $>$ $CH_2{=}CHR$ $>$ $RCH{=}{=}CHR$ или $CH_2{=}CR_2$, что соответствует реакционной способности, наблюдаемой в р-циях с участием иона карбения. Для р-ций АМ с ОЛ возможны два механизма: с промежуточным образованием иона карбения или свободных радикалов. 300 *мл* АМ и 4,5 *г* Al-стружек (содержащих $<1\%$ примесей) нагревают при перемешивании в атмосфере N_2 до начала выделения H_2 и выдерживают при достигнутой т-ре до растворения Al, прибавляют 200—300 *мл* АМ, нагревают до 100—150°, вводят ОЛ до давл. 14—35 *ат*, нагревают до начала р-ции и выдерживают при достигнутой т-ре, по охлаждении добавляют воду, фильтруют и перегоняют. Перечисляются ОЛ, АМ, т-ра, давл. в *ат* и продолжительность р-ции в часах, продукты р-ции, их выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, производные и их т. пл. в °С: **I**, анилин (**II**), 330, 31—35, 24, 2-этиланилин (**III**), 33, 209—210, 1,5602; ацетильное производное (АЦ), 111—112; производное тиомочевины (ТМ), 120—120,5, 2,6-диэтиланилин (**IV**), 20, 235—236°, 1,5339; АЦ, 135—136 (строение **IV** доказано его превращением в 2,6-диэтилфенол); **I**, **II**, 330, 42—56, 9 (6,7 мол. % АА вместо обычных 3—4 мол.%), **III**, 2, **IV**, 77,4, 2-этил-6-*втор*-бутиланилин (**V**), 3,6, 152—153°/30, 1,5339; бензоильное производное (БН), 198,5—199,5 (строение **V** доказано превращением в 2-этил-6-*втор*-бутилфенол, т. кип. 85—88°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5167; фенилуретан, т. пл. 131,5—133°); **I**, $C_6H_5NHCH_3$ (**VI**), 205, 42—56, 3, N-метил-2-этиланилин, 86, 216,5, 1,5553; производное *м*-нитробензолсульфамида (НС), 133,5—134; **I**, $C_6H_5NHC_2H_5$ (**VII**), 205, 42—56, 2,5, 2, N-диэтиланилин (**VIII**), 86, 223, 1,5398; НС, 117,5—118; БН, 47—48 (**VIII** также получен действием C_2H_5J на **VII**); **I**, *о*-толуидин, 325, 42—56, 8, 2-метил-6-этиланилин (**IX**), 224, 1,5525; АЦ, 126,5—127,5 (строение **IX** доказано превращением в 2-метил-6-этилфенол); **I**, α-нафтиламин, 300, 42—56, 3, 2-этилнафтиламин-1, 30, 189—190°/20, $n^{20}D$ 1,6474; **I**, *м*-$ClC_6H_4NHC_2H_5$, 255, 42—56, 3, 2, N-диэтил-3-хлоранилин, ~ 42, 150,5—151,5/30, 1,5556; хлоргидрат (ХГ), 114—115, 2, N-диэтил-5-хлоранилин (**X**), ~42, 157,5—158,2/30, 1,5544; ХГ, 115—116; пропилен (**XI**), **II**, 330, 42—56, 5, 2-изопропиланилин, 4, 217—218, 1,5483, ТМ, 134,5—135,5; ХГ, 182—185; пикрат, 159—161 (разл.); **XI**, **VI**, 235, 35—49, 4, N-метил-2-изопропиланилин, 54, 224, 1,5460; НС, 103—104,5; изобутилен, **II**, 330, 50—51, 3, 2-*трет*-бутиланилин, 2, 227—228, 1,5450; АЦ, 161,5, 162,5; децен, **VI**, 300, 6—7, 0,5, N-метил-2-(1-метилнонил)-анилин, 35, 138/2, 1,5134; циклогексен, **VI**, 300, 19,5—21, 0,5, N-метил-2-циклогексиланилин, 112—117/2, 1,5644. К смеси 2 молей *n*-$ClC_6H_4C_2H_5$ и 500 *г* 80%-ной H_2SO_4 прибавляют при 34—40° 187 *г* конц. HNO_3 + 460 *г* конц. H_2SO_4, нагревают 30 мин. при 90°, перегонкой выделяют 2-нитро-4-хлорэтилбензол (**XII**), выход 33,5%, т. кип. 147°/30 *мм*, $n^{20}D$ 1,5518 и 292 *г* 3-нитро-4-хлорэтилбензола, т. кип. 162°/30 *мм*, $n^{20}D$ 1,5499. Восстановлением **XII** $SnCl_2$ получают 2-этил-5-хлоранилин (**XIII**) с выходом 83%, т. кип. 155°/33 *мм*, $n^{20}D$ 1,5742; АЦ, т. пл. 140—141°. Восстановлением АЦ **XIII** $LiAlH_4$ получают **X** с выходом 56%, т. кип. 127°/26 *мм*, $n^{20}D$ 1,5552. П. Аронович

7916. Получение диалкиланилинов реакций бромбензола с амидом натрия и диалкиламинами. Баннетт, Б92ратертон (Preparation of dialkylanilines by the reaction of bromobenzene with sodium amide and dialkylamines. Bunnett J. F., Brotherton T. K.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 7, 832—834 (англ.)

Установлено, что р-ция C_6H_5Br с $NaNH_2$ и HNR_2 является общим методом синтеза $ArNR_2$ (**I**). Р-ция протекает, вероятно, по механизму отщепления-присоединения (РЖХим, 1957, 785, 57393). 0,2 моля $NaNH_2$ и 30 *мл* пиперидина кипятят 15 мин., добавляют по каплям 0,1 моля C_6H_5Br, кипятят 2 часа; обрабатывают 25 *мл* воды и 25 *мл* C_6H_6, органич. слой извлекают 10%-ной HCl, вытяжки подщелачивают конц. NaOH, выделяющееся масло растворяют в 15 *мл* эфира, объединяют с эфирным экстрактом водн. слоя, получают N-фенилпиперидин, выход 98,8% (последний получают также с выходом 66,7%, если применять вместо амида металлич. Na). Аналогично получены **I** (приводятся R или NR_2 и выход в %): C_2H_5, 53; *изо*-C_3H_7, 22; *н*-C_4H_9, 67 (т. кип. 103,5—106°/3,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5182); N-морфолил, 46 (т. кип. 87—92°/3—4 *мм*, т. пл. 52—53°). 2-броммезитилен, реагируя в тех же условиях с $NaNH_2$ и пиперидином, дебромируется до мезитилена, выход 53,2%; амин не образуется, что подтверждает вышеуказанный механизм р-ции. Проводят р-цию 0,1 моля C_6H_5Br, 0,3 моля $NaNH_2$ и 35 *мл* анилина в описанных выше условиях, после добавления воды смесь подкисляют HCl (к-той), извлекают C_6H_6, отгоняют р-ритель, остаток обрабатывают сухим HCl, осадок отфильтровывают, разлагают р-ром NaOH, перегоняют с паром, получают дифениламин, выход 25,4%; из фильтрата выделяют трифениламин, выход 4,4%, и 3 неидентифицированных в-ва. Т. Амбруш

7917. Новые методы препаративной органической химии. II. 7. Алкилирование ароматических аминов. Штро, Эберсбергер, Хаберланд, Хан (Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie II. 7. Alkylierung aromatischer Amine. Stroh R., Ebersberger J., Haberland Hans, Hahn Willi), Angew. Chem., 1957, 69, № 4, 124—131 (нем.)

Ароматические амины (АА), первичные и вторичные, алкилируются в орто-положение олефинами (ОЛ) в присутствии анилидов Al (АН); каталитич. действие АН усиливается прибавлением $AlCl_3$ и других катализаторов р-ции Фриделя — Крафтса. В присутствии анилидов щел. или щел.-зем. металлов алкилирование АА происходит по атому N. По реакционной способности ОЛ можно расположить в ряд: $CH_2{=}CH_2$ (I) $>$ $CH_2{=}CHCH_3$ (II) $>$ $C_2H_5CH{=}CH_2$ (III), $(CH_3)_2C{=}CH_2$ (**IV**). В ряде случаев наблюдалось дальнейшее этилирование по этильной группе, связанной с ядром или N-атомом. 300 *г* $C_6H_5NH_2$ (**V**), 6 *г* Al и 0,1—0,2 *г* $HgCl_2$ нагревают в автоклаве при 330—340°, вводят **I** под давл. 200 *ат* и поддерживают это давление и т-ру 2—2,5 часа (поглощается 2 моля **I** на 1 моль **V**), разлагают NaOH, получают 2,6-$(C_2H_5)_2C_6H_3NH_2$ (**VI**) (выход 85—88%, т. кип. 111°/10 *мм*; ацетильное производное (АП), т. пл. 137—138°; бензоильное производное (БП), т. пл. 232—233°), немного 2-$C_2H_5C_6H_4NH_2$ (**VII**) (т. кип. 213°, 89°/10 *мм*; БП, т. пл. 153—154°) и немного $(C_2H_5)_3C_6H_2$-NH_2, т. кип. 126—127°/10 *мм*. Если р-цию прекращают при поглощении 1,2 моля **I**, то получают смесь 23,3% **V**, 37% **VI** и 37,5% **VII**. Из 300 *г* **V**, 18 *г* $AlCl_3$ и 6 *г* Al в тех же условиях получают **VI** с выходом 96%. Аналогично проводят этилирование других АА (даются заместители в исходном АА, заместители в полученном АА, выход в %, т. кип. в °С/10 *мм*, производное, т. пл. производного в °С): —, 2-C_2H_5-6-*втор*-C_4H_9, —, 126—127, БП, 198—200; 2-CH_3, 2-CH_3-6-C_2H_5, 87, 101, АП, 126—127, БП, 196—198; 2-CH_3, 2-C_6H_5-6-C_3H_7, —, 121, БП, 187—188; 2-CH_3, 2-CH_3-6-*втор*-C_4H_9, —, 118—121, БП, 200—201; 3-CH_3, 3-CH_3-2,6-$(C_2H_5)_2$, 93, 125, АП, 153—154, БП, 208—210; 4-CH_3, 4-CH_3-2,6-$(C_2H_5)_2$, 95, 121, АП, 165, БП, 215—217; 4-CH_3, 4-CH_3-2-C_2H_5, —, 106, АП, 131—132, БП, 175—176; 4-CH_3, 4-CH_3-2-C_2H_5-6-*втор*-C_4H_9, —, 132—136, БП, 197—198°; 2,6-$(CH_3)_2$, 2,6-$(CH_3)_2$, 4-C_2H_5, 80, —, (95°/5 *мм*), АП, 150—151; 2,4-$(CH_3)_2$, 2,4-$(CH_3)_2$-6-C_2H_5, 85, —, (102—104°/3,5 *мм*), АП, 156; 3,5-$(CH_3)_2$, 3,5-$(CH_3)_2$-2,6-$(C_2H_5)_2$, 79, —, (102—103°/0,65 *мм*, т. пл. 46,4°), АП,

205—206; 2-C_3H_7, 2-C_2H_5-6-C_3H_7, 75, 124, БП, 190; 2-Cl, 2-Cl-6-C_2H_5, 85, 108—110, АП, 115—116; 3-Cl, 3-Cl-2,6-$(C_2H_5)_2$, 94, 137—139, АП, 154—155; 3-Cl, 3-Cl-2-C_2H_5, —, 121—124, АП, 141—142; 3-Cl, 3-Cl-6-C_2H_5, —, 114—116, АП, 165—166. Аналогично проводят р-цию с диаминами (ДА) в присутствии 1,5—2% Al в виде АН при 280—300° (приводится ДА, заместители в бензольном ядре полученного ДА, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. ди-АП в °С): 1,3-$(NH_2)_2C_6H_4$ (VIII), 2-C_2H_5, до 40, 140/5 и 151/10, 333—335; VIII, 4-C_2H_5, до 30, 145/5 и 159/10, 229—230; VIII, 2,4-$(C_2H_5)_2$, до 20, 160/10, 305—307; VIII, 4,6-$(C_2H_5)_2$, до 20, 150/5 и 167/10, 272—274; VIII, 2,4,6-$(C_2H_5)_3$, 90, 157/5 и 169/10, 318—320; 2,4-$(NH_2)_2C_6H_3CH_3$, 4-CH_3-2,6-$(C_2H_5)_2$, 95, 150/5 и 164/10, 311—312; 2,6-$(NH_2)_2C_6H_3CH_3$, 2-CH_3-4,6-$(C_2H_5)_2$, 96, 154/5 (т. пл. 75—77°), 324—326; 4,6-$(CH_3)_2$-1,3-$(NH_2)_2C_6H_2$, 4,6-$(CH_3)_2$-2-C_2H_5, 85, 154/7, 325—327; бензидин, 3,3,5,5-$(C_2H_5)_4$, ~ 80, ~ 250/7, 346—348 (дихлоргидрат, т. пл. 229—231°). Вторичные АА (ВАА) также алкилируются в ядро. $(C_6H_5)_2NH$ (IX) с 1 молем I дает 2-$C_2H_5C_6H_4NHC_6H_5$, выход 25%, т. кип. 149°/5 *мм*, с 2 молями I — $(2\text{-}C_2H_5C_6H_4)_2NH$, выход 95%, т. кип. 159°/5 *мм* и 173°/10 *мм*, нитрозамин (НА), т. пл. 65°. Приводятся ВАА, продукт этилирования, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. производного в °С: IX, 2-*изо*-$C_3H_7C_6H_4NHC_6H_6$, 57, 152/5, —; IX (2-*изо*-$C_3H_7C_6H_4)_2$-NH, 20, 162/5, НА, 101—103; $C_6H_5NHCH_3$, 2-$C_2H_5C_6H_4NH$-CH_3, 85, 96—97/10, соответствующая замещ. α-нафтилмочевина (ЗНМ), 88—92; $C_6H_5NHC_2H_5$ (X), 2-C_2H_5-$C_6H_4NHC_2H_5$, 85, 101—102/10, ЗНМ, 101—102. II, III или IV алкилируют АА также в орто-положение (приводятся исходный АА, заместители в ядре полученного АА, выход в %, т. кип. в °С/10 *мм*, производное, т. пл. производного в °С): V, 2-*изо*-C_3H_7, 15, 95—96, АП, 73—75, БП, 148—148,5; V, 2,6-(*изо*-$C_3H_7)_2$, 78, 120—122, АП, 184,5—187, БП, 254—256; V, 2,4,6-(*изо*-$C_3H_7)_3$, —, 139—141, АП, 176—178; V, 2-*трет*-C_4H_9, 63, 105—106, АП, 160—161; БП, 192—194; V, 2,6-(*трет*-$C_4H_9)_2$, 59, 134—136, БП, 229—230; 2-$CH_3C_6H_4NH_2$ (XI), 2-CH_3-6-*изо*-C_3H_7, 75, 108—110; БП, 240—241; XI, 2-CH_3-6-*втор*-C_4H_9, 54, 118—121, БП, 200—201; XI, 2-CH_3-6-*трет*-C_4H_9, 65, 118—122, БП, 169—171; 4-$CH_3C_6H_4NH_2$ (XII), 4-CH_3-2-*изо*-C_3H_7, 32, 108—112, БП, 130—131; XII, 4-CH_3-2,6-(*изо*-$C_3H_7)_2$, 42, 132—134; БП, 233—235; 2-$C_2H_5C_6H_4$-NH_2 (XIII), 2-C_2H_5-6-*изо*-C_3H_7, 85, 118—120, БП, 246—247; XIII, 2-C_2H_5-6-*втор*-C_4H_9, 53, 126—129, БП, 198—200; XIII, 2-C_2H_5-6-*трет*-C_4H_9, 41, 124, БП, 175—178; 4-CH_3-2-$C_2H_5C_6H_3NH_2$, 4-CH_3-2-C_2H_5-6-*втор*-C_4H_9, 51, 132—136, БП, 197—198. Из 300 *г* V, 1 *г* Na, 0,1—0,2 *г* CuO (290—310°) и I (200 *ат* 4—5 час.) получают X и $C_6H_5N(C_2H_5)_2$. Применяя II, III или IV вместо I, получают N-замещ. АА (ЗАА) (приводятся исходный АА, заместители при атоме N в ЗАА, выход в %, т. кип. в °С/10 *мм*, производное, т. пл. его в °С): V, C_2H_5, 90, 84—85, пикрат (ПК), 137—138, АП, 54—55; V, $(C_2H_5)_2$, —, 90—91, ПК, 138—139,5; V, *изо*-C_3H_7, 30—45, 83—84, БП, 62—66; V, C_4H_9, —, 110—113, ЗНМ, 100—102; V, *втор*-C_4H_9, —, 96—98, ЗНМ, 91—92; XI, C_2H_5, 68, 90—93, ЗНМ, 85—87; 3-CH_3-$C_6H_4NH_2$, C_2H_5, 69, 94—96, ЗНМ, 96—97; XII, C_2H_5, 85, 95—98, ЗНМ, 101—103; XIII, C_2H_5, 49, 101—102, ЗНМ, 101—102; VI, C_2H_5, —, 126, —; 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$, C_2H_5, 70, 102, —; α-нафтиламин, C_2H_5, 70, 159,5—160,5, АП, 68—70, БП, 108—109; ЗНМ, 164—165. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 34271. В. Скородумов

7918. **Удобный метод синтеза *м*-анизидина. Кадаба, Масси** (A convenient synthesis of m-anisidine. Kadaba Pankaja K., Massie Samuel P.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 3, 333—334 (англ.)

Предложен удобный одностадийный синтез *м*-анизидина (I) метилированием *м*-аминофенола (II) посредством $(CH_3)_2SO_4$ (III). Замена III на *n*-$CH_3C_6H_4SO_3CH_3$ не дает преимуществ. 25 *г* II, 50 *г* III, 100 *г* безводн. K_2CO_3, 25 *г* KOH и 500 *мл* $CH_3COC_2H_5$ кипятят 120 час., выливают в ледяную воду, оставляют на ~ 12 час., эфиром извлекают I, выход 91%, т. кип. 81—86°/2 *мм*. Аналогичным метилированием (48 час.) *м*-ацетамидофенола с последующим гидролизом HCl (к-той) I получен с выходом 57%. М. Карпейский

7919. **Конденсация глицидной окиси с ароматическими аминами. Малиновский М. С., Перчик В. Н.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 6, 1591—1593

Взаимодействием OCH_2CHCH_2OH (I) и C_6H_5NHR (II) синтезированы $C_6H_5N(R)CH_2CHOHCH_2OH$ (III), где R = H (IIIа), CH_3 (IIIб) или C_2H_5 (IIIв), ацилирование которых посредством $(CH_3CO)_2O$ привело к C_6H_5-$N(R)CH_2CHOCOCH_3CH_2OCOCH_3$ (IV), где R = $COCH_3$ (IVа), CH_3 (IVб) или C_2H_5 (IVв) соответственно. Строение IIIб подтверждено встречным синтезом из $C_6H_5NHCH_3$ и $CH_2ClCHOHCH_2OH$ по ранее описачному методу (Roth, Ber., 1882, 15, 1149). 1 моль I постепенно прибавляют к 1 молю II, R = CH_3 или C_2H_5, или к 5 молям II, R = H, размешивают при ~ 20° 3—4 часа, нагревают 6 час. при 60—80°, перегонкой выделяют III (указаны III, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С): IIIа, 190/4, 48—49; IIIб (выход 38%), 170—172/3—4, 74—75; IIIв, 170—172/3—4, 59. Для IV приведены выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: IVа, 60, 167/1,5, 1,5120, 1,160; IVб, 70, 153/1, 1,5179, 1,100; IVв, 98, 154—155/1, 1,515, 1,110. В. С.

7920. **Получение симметричных 4,4′-динитрокарбанилидов. Спрысков А. А., Солодушенков С. Н., Клюев В. Н.**, Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 7, 1065—1070

Нитрованием 2,2′,5,5′-тетрахлор-(I), 2,2′-диметил-5,5′-дихлор-(II), 2,2′-диметокси-5,5′-диметил-(III), 2,2′-диэтокси-5,5′-диметил-(IV), 2,2′5,5′-тетраэтокси-(V), 2,2′,5,5′-тетраметил-(VI) или 2,2′5,5′-тетраметокси-(VII)-карбанилидов получены их 4,4′-динитропроизводные, т. пл. 251° (из разб. ацетона), 226° (из сп.), 277° (из пиридина), 205° (из CH_3COOH), 215° (из водн. пиридина), 276° (из ацетона) и 275° (разл.) соответственно. Фосгенированием 2-хлор-4-нитроанилина в смеси толуола и диметиланилина при 50° синтезирован 2,2′-дихлор-4,4′-динитрокарбанилид, выход 92,5%, т. пл. 242,5° (из пиридина). Строение полученных соединений подтверждено гидролизом в надлежащие 2,5-дизамещ. 4-нитроанилины. К р-ру 50 *г* соды в 1 *л* воды приливают по каплям 0,5 моля 2,5-дихлоранилина в 180 *мл* толуола, одновременно пропуская в смесь (4 часа, 40—50°) $COCl_2$, и отделяют I, выход 97%, т. пл. 296°. Аналогично из соответствующих 2,5-дизамещ. анилинов получают (указаны выход в % и т. пл. в °С): II 44, 270—271; III 75, 199; IV 60, 198; V 93,5, 194,5—199; VI 72, 264 и VII 64, 209. Л. Щукина

7921. **Синтезы некоторых аминов и диазосоединений с аминокислотными группами. Качурин О. И.**, Научн. зап. Ужгородск. ун-та, 1957, **18**, 71—86

С целью изучения влияния ауксохромных групп на окраску азокрасителей синтезирован ряд замещ. *n*-аминофенилглицина, которые характеризованы Cu-солями и свойствами диазосоединений. При кипячении 5 час. 87 *г* $ClCH_2COOH$, 51,5 *г* KOH, 78 *г* $C_6H_5NHCH_3$ и 360 *мл* воды получен с выходом 79% $C_6H_5N(CH_3)CH_2$-$COOH \cdot HCl$ (I), т. пл. 214—215° (из разб. HCl). Из I образуются две Cu-соли состава: $C_{18}H_{20}O_4N_2Cu \cdot 2H_2O$ (зеленые пластинки), и $3(C_{18}H_{20}O_4N_2Cu) \cdot 8H_2O$ (синие иголки). Аналогично из 242 *г* $C_6H_5NHC_2H_5$, 227 *г* $ClCH_2COOH$ и 197 *г* безводн. CH_3COONa (5 час., 115°) синтезирован $C_6H_5N(C_2H_5)CH_2COOH \cdot HCl$ (II), выход 75%; основание, т. пл. 65,5—66° (из эф.), Cu-соль состава $C_{20}H_{24}O_4N_2Cu \cdot 2H_2O$ (зеленые иголки); диморфизм не обнаружен. Нитрозированием I получен *n*-$ONC_6H_4N(CH_3)CH_2COOH \cdot HCl$, т. пл. 77—78° (разл.; из конц. HCl). Основание выделить не удалось, что объяс-

нено таутомерным превращением в хинониминоксимную форму. При восстановлении этого нитрозосоединения Zn в HCl (к-те) (прибавление Zn при 0°, затем перемешивание при ~ 20° и 0,5 часа при 50°) с выходом 82% выделен N-метил-N-n-аминофенилглицин, т. разл. 221° (пикрат, т. пл. 128—129° (разл.; из воды)), который в H_2SO_4 при действии $C_5H_{11}ONO$ легко образует устойчивое диазосоединение. Так же (при т-ре < −8°) из II получен с выходом 90% n-ONC_6H_4N-$(C_2H_5)COOH \cdot HCl$ (III) в виде легко растворимого в воде оранжево-желтого порошка, теряющего CO_2 при >60°, основание имеет зеленый цвет, Pb-соль имеет состав $C_{20}H_{22}O_6N_4Pb$. Восстановление III действием Zn в HCl привело к N-этил-N-n-аминофенилглицину (IV), выход 60—64%, т. разл. 187°. Если восстанавливать Na_2S, то выход 58,2%, но очистка легче. При диазотировании IV посредством $C_5H_{11}ONO$ в спирт. р-ре выделен N-этил-N-n-диазофенилглицин (V) в виде сульфата. Из водн. р-ра V выделен в виде фосфорвольфрамата $C_{30}H_{36}O_{46}N_9PWo_{12}$ и фосформолибдата $C_{30}H_{36}O_{46}N_9$-PMo_{12}. Основание этилового эфира II (т. кип. 173—175°/35 *мм*; получено из $C_6H_5NHC_2H_5$, $ClCH_2COOC_2H_5$ и CH_3COONa, 5 час. 125—145°) в конц. HCl нитрозировали $NaNO_2$ и получили основание этилового эфира III, т. пл. 60,5—61° (из петр. эф.). Этот эфир восстановлен до этилового эфира IV (VI), т. кип. 205—206,5°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5533, d_4^{20} 1,0942, который был выделен и очищен через соль с $ZnCl_2$. Из VI получено диазосоединение, которое характеризовано такими же солями, как и V.

А. Кост

7922. Термическая перегруппировка ароматических гидразосоединений. Вечержа, Гаспарич, Петранек (Thermal rearrangement of aromatic hydrazo compounds. Večeřa M., Gasparič J., Petránek J.), Chemistry and Industry, 1957, № 10, 299 (англ.)

Гидразобензол (I), 4-метилгидразобензол (II), o-гидразотолуол (III) и 1,1′-гидразонафталин (IV) при нагревании претерпевают бензидиновую перегруппировку (БП), как это было показано ранее (Кролик Л. Г., Лукашевич В. О., Докл. АН СССР, 1949, 65, 37) на примерах IV и 2,2′-гидразонафталина. БП при повышенной т-ре протекает, вероятно, путем гомолитич. расщепления связи N—N с образованием двух радикалов, в которых неспаренные электроны сдвигаются по направлению к орто- и пара-положениям. I—IV нагревают в запаянной трубке в атмосфере N_2 при 150°, I и III в течение 20 дней, II и IV—4 дня. Хроматографией на бумаге установлено, что основные продукты р-ции — o- и n-семидины.

П. Аронович

7923. Связь химического строения и сладкого вкуса: три возможных винилога-изостера дульцина. Рунти, Бухер (Rapporti fra costituzione chimica e sapore dolce: tre possibili vinilogo-isosteri della dulcina. Runti Carlo, Bucher Giuseppe), Ann. chimica, 1957, 47, № 4, 356—361 (итал.)

Описан синтез 4-этокси-4′-уреидоазобензола (I), 4-этокси-4′-уреидостильбена (II) и N-(n-уреидобензаль)-n-фенетидина (III), которые рассматриваются как винилого-изостеры дульцина. Все три соединения получены при действии KCNO на хлоргидраты соответствующих первичных аминов. I, II и III безвкусны. К р-ру 2,8 *г* хлоргидрата 4-этокси-4′-аминоазобензола в 30 *мл* воды прибавляют р-р 1,5 *г* KCNO в 5 *мл* воды. Получают 1,7 *г* I, т. пл. 180° (из диметилформамида-воды). 1,7 *г* хлоргидрата n-фенетидина диазотируют и прибавляют р-р 1 *мл* $C_6H_5NH_2$ в 5 *мл* CH_3COOH. На следующий день осадок растворяют в 20 *мл* разб. CH_3COOH и обрабатывают р-ром 3,5 *г* KCNO. Также получают I. Нагревают 2 часа при 130—140° смесь 1,9 *г* n-нитрофенилуксусной к-ты, 1,6 *г* n-этоксибензальдегида и 15 капель пиперидина. Получают 4-этокси-4′-нитростильбен (IV), выход 0,8 *г*, т. пл. 147—149° (из лед. CH_3COOH). 8 *г* $SnCl_2$ прибавляют к 20 *мл* лед. CH_3COOH и затем столько HCl (к-ты), чтобы получить мутный р-р. К полученной смеси прибавляют 1 *г* IV и нагревают 1,5 часа при 95°. Получают 0,5 *г* 4-этокси-4′-аминостильбена (V), т. пл. 160—161° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 267° (из сп.-эф.). Из 0,135 *г* хлоргидрата V аналогично I получают II, выход 0,15 *г*, т. пл. 322° (разл.). Из 0,82 *г* хлоргидрата N-(n'-аминобензаль)-n-фенетидина (т. пл. 234°) аналогично получают 0,4 *г* III, т. пл. 171°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1958, 4552.

В. Беликов

7924. Замещенные сульфоны и сульфамиды и продукты их цианоэтилирования, как инсектициды. Мисра, Астхана (Substituted sulphones and sulphonamides and their cyanoethylation products as insecticides. Misra G. S., Asthana R. S.), J. prakt. Chem., 1957, 4, № 5-6, 270—277 (англ.)

В продолжение исследования (РЖХим, 1956, 64909) с целью получения инсектицидов синтезирован ряд RSO_2R' (I), где R и $R' = C_6H_5$, n-ClC_6H_4, $C_6H_5CH_2$ или n-$ClC_6H_4CH_2$, а также $(n\text{-}ClC_6H_4CH_2)_2SO$ (II); цианоэтилированием (ЦЭ) I, $R = C_6H_5CH_2$, $R' = C_6H_4Cl$-n, Ia и I, $R = n$-$ClC_6H_4CH_2$, $R' = C_6H_4Cl$-n (Iб), синтезированы n-$ClC_6H_4SO_2C(R)(CH_2CH_2CN)_2$ (III), где $R = C_6H_5$ (IIIa) и n-ClC_6H_4 (IIIб); ЦЭ $ArSO_2NH_2$ (IV) получены $ArSO_2N$-$(R)CH_2CH_2CN$ (V), где $R = CH_2CH_2CN$ или CH_3; омылением V получены $ArSO_2N(R)CH_2CH_2COOH$ (VI). Смесь n-$ClC_6H_4SO_2Na$, 3 *г* n-$ClC_6H_4CH_2Br$ и 20 *мл* спирта кипятят 20 час., выливают на лед, получают Iб, выход 88%, т. пл. 148° (из сп.). Аналогично получают I, $R = n$-Cl-C_6H_4, $R' = C_6H_5CH_2CH_2$, выход 64%, т. пл. 74—75° (из сп.), и I, $R = C_6H_5CH_2$, $R' = n$-$ClC_6H_4CH_2$, выход 55%, т. пл. 167—168° (из сп.). 1,5 *г* $CH_2{=}CHCN$ (VII) по каплям прибавляют к 3 *г* Ia, 20 *мл* диоксана и 0,5 *г* 40%-ного $C_6H_5CH_2N(CH_3)_3OH$ (VIII), размешивают при ~20° 40 час., нейтрализуют разб. HCl, выливают на лед, выход IIIa, т. пл. 179—180° (из водн. диоксана). Аналогично, из 2 *г* Iб, 0,8 *г* VII, 0,5 *г* VIII и 15 *мл* диоксана (48 час.) получают IIIб, выход 80%, т. пл. 184—185° (из водн. диоксана). 1,2 *г* VII по каплям при ~ 20° прибавляют к 2 *г* IV, $Ar = C_6H_5$, 0,5 *г* VIII и 10 *мл* диоксана, размешивают 48 час., нейтрализуют разб. HCl, получают V, $Ar = C_6H_5$, $R = CH_2CH_2CN$, выход 72%, т. пл. 91—92° (из сп.). Аналогично получают V (перечисляются Ar, R, выход в %, т. пл. в °C): n-Cl-C_6H_4, CH_2CH_2CN (Va), 87, 132; n-BrC_6H_4, CH_2CH_2CN, 66, 133; n-$CH_3C_6H_4$, CH_2CH_2CN, 88, 105—106; n-$C_2H_5C_6H_4$, CH_2CH_2CN, 80, 75—76; n-$CH_3C_6H_4$, CH_3, 87, 105—106; α-нафтил, CH_2CH_2CN (VII добавляют после растворения остальных компонентов, по выливании на лед экстрагируют $C_2H_4Cl_2$), 66, 120—121; β-нафтил, CH_2CH_2-CN (Vб), 78, 109—110. 1 *г* Va и 2 *г* NaOH в 15 *мл* воды кипятят 20 час., подкисляют и экстрагируют эфиром, получают VI, $Ar = n$-ClC_6H_4, $R = H$, выход 62%, т. пл. 155—156° (из воды). Аналогично получают VI (перечисляются Ar, R, выход в %, т. пл. в °C, р-ритель перекристаллизации): n-BrC_6H_4, H, 38 (без экстракции), 154—155, вода; n-$CH_3C_6H_4$, CH_3, 60, 73—74, сп.; β-нафтил, H, 56 (экстракция CH_3NO_2), 56, 134—135, водн. сп. Наибольшей инсектицидной активностью (ИА) обладают I, $R = R' = n$-$ClC_6H_4CH_2$, IIIб, Vб, Ia и Va, из которых первые четыре показали более высокую ИА, чем ДДТ и C_6Cl_6. Введение атома Cl в ароматич. ядро в пара-положение к SO_2-группе резко повышает ИА I и V. Цианоэтилирование I значительно повышает ИА.

В. Скородумов

7925. [Письмо в редакцию]. Вельтман Р. П., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 7, 2020

Сульфамидный препарат 4,4′-диаминодифенилсульфон, названный «сульфаметином» (РЖХим, 1956, 50711), переименован в «сульфонин».

7926. **Изучение возможных антимикобактериальных средств. Часть X. Синтез *п*-алкиламино-*п'*-амино-*о,о'*-диоксидифенилсульфонов. Вьяс, Ананд, Дхар** (Studies in potential antimycobacterial agents. Part X. Synthesis of *p*-alkylamino-*p'*-amino-*o,o'*-dihydroxydiphenyl sulphones. Vyas G. N., Anand Nitya, Dhar M. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B — C) 14**, № 12, C218—C222 (англ.)

С целью получения в-в, действующих на *Mycobacterium tuberculosis* и *M. leprae*, синтезирован ряд *п*-$RNHC_6H_3$(*о*-OH)$SO_2C_6H_3$(*о'*-OH)(*п'*-NH_2) (**I**), исходя из *п*-амино-*п'*-нитро-*о,о'*-диметоксидифенилсульфида (**II**) через *п*-тозиламидо-*п'*-нитро-*о,о'*-диметоксидифенилсульфид (**III**), *п*-$CH_3C_6H_4SO_2NRC_6H_3$-(*о*-OCH_3)SC_6H_3(*о'*-OCH_3)(*п'*-NO_2) (**IV**), *п*-$CH_3C_6H_4SO_2NRC_6H_3$-(*о*-OCH_3)SO_2-C_6H_3(*о'*-OCH_3)(*п'*-NO_2) (**V**), *п*-$RNHC_6H_3$(*о*-OCH_3)$SO_2C_6H_3$-(*о'*-OCH_3)(*п'*-NO_2) (**VI**) и *п*-$RNHC_6H_3$(*о*-OCH_3)$SO_2C_6H_3$-(*о'*OCH_3)(*п'*NH_2) (**VII**). Смесь 30 *г* *п*-нитро-*о*-метоксихлорбензола (**VIII**), 110 *г* $Na_2S \cdot H_2O$, 440 *мл* воды и 50 *мл* спирта кипятили 8 час.; после охлаждения, фильтрования и извлечения C_6H_6 к р-ру добавлено 30 *г* **VIII** и смесь кипятили еще 14 час.; получен **II**, выход 55%, т. пл. 156° (из сп.) (диморфная форма, т. пл. 132°). **II** синтезирован также из *м*-ацетанизидида через *п*-амино-*о*-метоксибензолсульфокислоту (т. пл. >310°), пиридиниевую соль *п*-ацетамидо-*о*-метоксибензолсульфокислоты [т. пл. 189—190° (из ацетона)], *п*-ацетамидо-*о*-метоксибензолсульфохлорид [т. пл. 155—156° (из толуола); сульфамид, т. пл. 234—235° (из сп.)], *п*-ацетамидо-*о*-метокситиофенол [т. пл. 131°; ацетат, т. пл. 124—125° (из воды)], и ацетильное производное **II**, т. пл. 168—170° (из сп.). Из р-ра 30,6 *г* **II**, 22 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в 90 *мл* пиридина (3 часа, 100°) выделен **III**, выход 89,3%, т. пл. 202° (из лед. CH_3COOH). К взвеси 5 *г* **III** в 20 *мл* $HOCH_2CH_2OH$ и 5 *мл* спирта прибавлено 10 *мл* 10%-ного р-ра KOH и 1,5 *экв* галоидного (лучше йодистого) алкила и смесь кипятили 5 час. при 140—150°; после добавления 2 *мл* р-ра KOH и 0,5 *экв* галоидного алкила нагревание продолжали 2—5 часов; получены следующие **IV** [перечислены R, выход в %, т. пл. в °C (из водн. сп.)]: CH_3, 89,3, 146; C_2H_5, 67,3, 111—112; *н*-C_3H_7, 64,15, 125; *н*-C_4H_9, 58,84, —; *изо*-C_4H_9, 51,2, 134; *н*-C_5H_{11}, 83,3, 121—122; *изо*-C_5H_{11}, 58, 116; *н*-C_6H_{13}, 71, 112; *н*-C_8H_{17}, 69,1, 92—93; $C_{12}H_{25}$, 58,8, —. При нагревании (5 час., 60—70°) р-ра 1 *г* **IV** в 10 *мл* лед. CH_3COOH с 3 *г* H_2O_2 образовались **V** [перечислены R, выход в %, т. пл. в °C (из сп.)]: H, 93,5, 264; CH_3, 83,5, 173; C_2H_5, 93,4, 185—186; *н*-C_3H_7, 76,6, 194; *н*-C_4H_9, 96,1, 181; *изо*-C_4H_9, 90,4, 216—218; *н*-C_5H_{11}, 84,5, 142; *изо*-C_5H_{11}, 94,3, 163; *н*-C_6H_{13}, 90, 144; *н*-C_8H_{17}, 92,5, 127; $C_{12}H_{25}$, 87,2, 124. Р-р 1 *г* **V** в 2 *мл* конц. H_2SO_4 через 3 часа (20°) вылит на лед и нейтрализован р-ром NH_3; получены следующие **VI** [перечислены R, выход в %, т. пл. в °C (из целлосольва или сп.)]: H, 94, 266—268; CH_3, 87,6, 197; C_2H_5, 66,8, 182; *н*-C_3H_7, 95, 195; *н*-C_4H_9, 75, 9, 181; *изо*-C_4H_9, 81,1, 196; *н*-C_5H_{11}, 89, 155—156; *изо*-C_5H_{11}, 82,6, 167—168; *н*-C_6H_{13}, 85,3, 154; *н*-C_8H_{17}, 86,3, 160—161; $C_{12}H_{25}$, 69,3, 125—126. Гидрированием в целлосольве (скелетный Ni, 80—90°, 3,8 *ат* H_2, 2—3 часа) **VI** превращены в **VII** [перечислены R, выход в %, т. пл. в °C (из сп.)]: H, 41, 278 (диморфная форма, т. пл. 300°); CH_3, 72,7, 274; C_2H_5, 54,5, 208; *н*-C_3H_7, 65,1, 211; *н*-C_3H_7, 75,2, 190; *изо*-C_4H_9, 86,6, 184; *н*-C_5H_{11}, 74,2, 203; *изо*-C_5H_{11}, 73, 193; *н*-C_6H_{13}, 73,2, 198; *н*-C_8H_{17}, 75,4, 186; $C_{12}H_{25}$, 68,8, 194. Из 0,4 *г* **VII** и 12 *мл* 48%-ной HBr (10—12 час., 140—150°) получены следующие **I** (перечислены R, выход в %, т. пл. в °C (из воды или водн. сп.)): H, 58,7, 183; CH_3, 68,3, 142; C_2H_5, 50,9, 179; *н*-C_3H_7, 65,2, 165; *н*-C_4H_9, 63,6, 171; *изо*-C_4H_9, 54,1, 146; *н*-C_5H_{11}, 54, 153; *изо*-C_5H_{11}, 40,5, 113; *н*-C_6H_{13}, 43,1, 122; *н*-C_8H_{17}, 61,6, 106; $C_{12}H_{25}$, 63,7, 108. Часть IX см. РЖХимБх, 1958, 1833. А. Берлин

7927. **Изучение возможных антимикобактериальных средств. Часть XI. Синтез *п*-амино-*п'*-(карбоксиалкиламино)-дифенилсульфонов, их эфиров, гидразидов и амидов. Кхосла, Ананд, Дхар** (Studies in potential antimycobacterial agents: Part XI. Synthesis of *p*-amino-*p*-(carboxyalkylamino) diphenyl sulphones, their esters, hydrazides and amides. Khosla M. C., Anand Nitya, Dhar M. L.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B—C) 14**, № 12, C222—C227 (англ.)

Синтезирован ряд *п*-$NH_2C_6H_4SO_2C_6H_4$[$NHCOOH$-*п'*] (**I**) и их производных, исходя из K-соли *п*-нитро-*п'*-(N-тозиламино)-дифенилсульфида (**II**) и эфиров α-бромзамещ. алифатич. к-т с последующим окислением, гидролитич. отщеплением тозильной группы и восстановлением нитрогрупп. Смесь 10 *г* **II**, 30 *мл* диоксана и 6 *мл* $CH_3CHBrCOOC_2H_5$ кипятили 6—8 час.; после фильтрования, отгонки р-рителя и хроматографирования на Al_2O_3 выделен *п*-$NO_2C_6H_4SC_6H_4$[$N(RCOOC_2H_5)(SO_2C_6H_4$-CH_3-*п*)-*п'*] (**III**), [здесь и далее **а** (R = $CHCH_3$)] (**IIIа**), в виде воскообразной массы, выход 65%. Аналогично, но с увеличением длительности р-ции до 30 час. в случае высших гомологов, получены другие **III** (перечислены R, выход в %, т. пл. в °C): CH_2, 90, 64; $CH(C_2H_5)$, 70, 86; $CH(C_4H_9)$, 73, —; $(CH_2)_5$, 70, 55; $(CH_2)_{10}$, 55, —. В типичном опыте к р-ру 1,5 *г* **IIIа** в 15 *мл* CH_3COOH прибавлено 4,5 *мл* конц. H_2O_2 и смесь нагревали 4 часа при 100°; таким образом выделены соответствующие сульфоны (**IV**), перекристаллизованные из спирта и CH_3COOH (обозначения те же): CH_2, 85, 168; $CH(CH_3)$, 80, 136; $CH(C_2H_5)$, 90, 160; $CH(C_4H_9)$, 80, 130; $(CH_2)_5$, 76, 95—96; $(CH_2)_{10}$, 71, 65. Для отщепления тозильной группы р-р 4,47 *г* **IVа** в 15 *мл* H_2SO_4 через 8 час. (20°) вылит на лед, продукт р-ции перекристаллизовывают из разб. CH_3COOH. Таким образом получены *п*-$NO_2C_6H_4SO_2C_6H_4$[*п'*-$NHRCOOC_2H_5$] (**V**) (обозначения те же): CH_2, 75, 180; $CH(CH_3)$, 75, 115—116; $CH(C_2H_5)$, 63, 105; $CH(C_4H_9)$, 78, 91—92; $(CH_2)_5$, 72, 132—133; $(CH_2)_{10}$, 80, 90. При гидрировании 5 *г* **Vа** и 30 *мл* целлосольва (1 *г* скелетного Ni, 80°, 3,8 *ат* H_2, 4—5 часов) получен *п*-$NH_2C_6H_4SO_2C_6H_4NHRCOOC_2H_5$ (**VI**), R = CH-CH_3, выход 85%, т. пл. 162° (из водн. сп.). Р-р 1 *г* **VI** (R = CH_2) в 20 *мл* *н*-C_4H_9OH, насыщ. HCl (газом) нагревали (1 час, 100°), пропускали HCl (газ) и снова нагревали (4 часа, 100°); в результате переэтерификации образовался соответствующий *н*-бутиловый эфир, выход 72%, т. пл. 110° (из сп.). Так, получены **VI** и другие сложные эфиры общей ф-лы *п*-$NH_2C_6H_4SO_2C_6H_4$-[*п'*-NHR] (обозначения те же): $CH_2COOC_2H_5$, 87, 179; $CH(C_2H_5)COOC_2H_5$, 80, 102—104; $CH(C_4H_9)COOC_2H_5$, 78, 130; $(CH_2)_5COOC_2H_5$, 82, 147—149; $(CH_2)_{10}COOC_2H_5$, 80, 125; $CH(CH_3)COOC_4H_9$, 60, —; $CH(C_2H_5)COOC_4H_9$, 80, 159—160; $CH(C_4H_9)COOC_4H_9$, 67, 122—123; $(CH_2)_5COO$-C_4H_9, 70, 108—109; $CH_2COOC_8H_{17}$, 75, 115; $CH(CH_3)COO$-C_8H_{17}, 79, —; $CH(C_2H_5)COOC_8H_{17}$, 65, 93; $CH(C_4H_9)COO$-C_8H_{17}, 74, 104—106; $(CH_2)_5COOC_8H_{17}$, 70, 115—117. При кипячении (4—5 час.) спирт. р-ра 1 *г* **VI** (R = CH_2) с 4 *мл* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ образовался *п*-$NH_2C_6H_4SO_2C_6H_4$[*п'*-NH-$RCONHNH_2$] (**VII**), R = CH_2, выход 75%, т. пл. 180° (из водн. сп.). Аналогично получены другие **VII** (обозначения те же): $CH(CH_3)$, 65, 79—80; $CH(C_2H_5)$, 76, 123—124; $CH(C_4H_9)$, 80, 173; $(CH_2)_5$, 82, 164—166; $(CH_2)_{10}$, 79, 148—149. Действием конц. р-ра NH_3 (72 часа, 20°) **VI** (R = CH_2) превращен в *п*-амино-*п'*-(карбамидометиламино)-дифенилсульфон, выход 80%, т. пл. 219° (из сп.). Аналогично получены другие амиды, кроме указанных ниже, отмеченных А, которые образовались при кипячении (24 часа) спирт. р-ра соответствующего гидразида с 1,5 ч. скелетного Ni. Так, синтезированы в-ва общей ф-лы *п*-$NH_2C_6H_4SO_2C_6H_4$[*п'*-$NHRCONH_2$] (обозначения те же): $CH(CH_3)$, 60, 248, $CH(C_2H_5)$, 72, 218—220; $CH(C_4H_9)$ (А), 70, 202—203; $(CH_2)_5$(А), 75, —; $(CH_2)_{10}$(А),

77, —. При нагревании 1 *г* **VI** (R = CH_2) с 20 *мл* конц. HCl (4 часа, 100°) образовался **I** (R = CH_2), выход 73%, т. пл. 202—203° (из водн. сп.). Так же получены другие **I** (обозначения те же): $CH(CH_3)$, 70, 103—105; $CH(C_2H_5)$, 65, 80—84; $CH(C_4H_9)$, 75, 160—163; $(CH_2)_5$, 80, 188—190; $(CH_2)_{10}$, 78, 174—175. Нагреванием 1 *г* **IV** (R = $CHCH_3$), 15 *мл* CH_3COOH и 10 *мл* конц. HCl (4 часа, 100°) получен *n*-нитро-*n*′-(1-карбоксиэтиленамино)-дифенилсульфон, выход 85%, т. пл. 178° (из водн. сп.).
А. Берлин

7928. Изучение возможных антимикобактериальных средств. Часть XII. Синтез некоторых производных 4-окси-3-хинолилгидразида и их активность in vitro. Попли, Вора (Studies in potential antimycobacterial agents. Part XII. Synthesis of some 4-hydroxy-3-quinolyl hydrazide derivatives and their in vitro activity. Popli S. P., Vora V. C.), J. Scient. and Industr. Res., 1955, **(B — C) 14**, № 12, C228—C230 (англ.)

Синтезированы N′-арилиденгидразиды (**I**) и N′-изопропилгидразиды (**II**) замещ. 4-оксихинолинкарбоновой-3 к-ты. Смесь 1 *г*

I X = N=CHC_6H_4R''', **а** R‴ = *o*-OH, **б** R‴ = *n*-OCH_3, **в** R‴ = *n*-OH, **г** R‴ = = $N(CH_3)_2$; **II** X = $NHCH(CH_3)_2$

гидразида 4-окси-6,8-диметоксихинолинкарбоновой-3 к-ты, 0,7 *г* салицилового альдегида и 30 *мл* спирта нагревают при ~ 100° 4 часа; получают **Ia** (R = R″ = = OCH_3, R′ = H), выход колич. Р-р 0,3 *г* N′-изопропилиденгидразида той же к-ты (РЖХим, 1956, 32505) в 25 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют 2 часа при 25° и ~3,5 *ат* над 50 *мг* PtO_2, фильтруют, отгоняют CH_2COOH в вакууме и остаток подщелачивают NH_4OH; получают **II** (R = R″ = OCH_3, R′ = H), выход 0,25 *г*. Приведены R, R′, R″ т-ры плавления в °C (не испр.) синтезированных указанным образом **Ia—г** и **II** (за исключением большинства **II**, в-ва перекристаллизованы из спирта): H, H, H, 328, 327, 345 (разл.), 325, 282 (из смеси сп.-бзл.); OCH_3, H, H, 334, 317, 343, 307, 284; H, H, OCH_3, 330, 313, 338, 303, 211 (из водн. сп.); OCH_3, H, OCH_3, 320, 304, 308, 309, 217 (из водн. сп.); H, Cl, H, 350, 324 (разл.), >350, 324 (разл.),— H, H, Cl, 344 (разл.), >350, 327, >350, 229 (из смеси сп.-бзл.). Испытание на туберкулостатич. эффект in vitro дало отрицательный результат.
А. Травин

7929. Изучение возможных антимикобактериальных средств. Часть XIII. Получение *n*-алкиламино-*n*′-амино-*o*′-метоксидифенилсульфидов и видоизменение пути синтеза диарилсульфоксидов. Кхосла, Ананд (Studies in potential antimycobacterial agents. Part XIII. Synthesis of *p*-alkylamino-*p*′-amino-*o*′-methoxy-diphenyl sulphides and a modified route to the synthesis of diaryl sulphoxides. Khosla M. C., Anand Nitya), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 2, B69—B72 (англ.)

При продолжении поисков возможных туберкулостатич. средств синтезированы 4-NO_2-2-$CH_3OC_6H_3SC_6H_4$-NHR-4′ (**I**); **I**, R = H (**Ia**) получен изменением ранее описанного метода (РЖХим, 1955, 18717); **I**, R = алкил, синтезированы гидролизом 4-NO_2-2-$CH_3OC_6H_3SC_6H_4$[N(R)$SO_2C_6H_4CH_3$-4″]-4′ (**II**). Гидрированием **I** получены 4-NH_2-2-$CH_3OC_6H_3SC_6H_4$NHR-4′ (**III**). Нагреванием 4-$RC_6H_4SO_2H$ (**IV**) с 4-RC_6H_4NHR' (**V**) синтезированы 4-$RC_6H_4S(O)C_6H_4NHR'$ (**VI**). При р-ции 4-$RNHC_6H_4SO_2Cl$ (**VII**), R-ацил; и **V**, R=H (**Va**), в присутствии $AlCl_3$ при ~20° образуются 4-$RNHC_6H_4SO_2N(R')C_6H_5$ (**VIII**), но не сульфоны; проведение конденсации при 130—140° приводит к осмолению. Р-ция $C_6H_5NHCH_2CO$-OC_2H_5 с **IV**, R = CH_3CONH (**IVa**), привела к в-ву состава $C_{18}H_{20}N_2O_5S$, т. пл. 181—182°. Попытки получения **VI** контролируемым окислением сульфидов H_2O_2 в CH_3COOH или ацетоне не дают желаемых результатов. 5 *г* 4-$ClC_6H_4NO_2$, 30 *г* Na_2S и 150 *мл* воды кипятят 12 час., прибавляют 5 *г* 4-NO_2-2-$CH_3OC_6H_3Br$, кипятят еще 12 час., получают 3,27 *г* **Ia**, т. пл. 201° (из сп.). 3 *г* **II**, R = CH_3, 20 *мл* HCl (к-ты) и 40 *мл* лед. CH_3COOH нагревают в запаянной трубке 6—8 час. при 100°, р-ритель удаляют в вакууме, остаток подщелачивают, экстрагируют $CHCl_3$, хроматографируют на $AlCl_3$, промывая $CHCl_3$, выход **I**, R = CH_3 (**Iб**), 90%, т. пл. 158—159° (из сп.). Аналогично получают **I** (приводятся R, выход в %, т. пл. в °C): C_2H_5, 75, 126; C_4H_9, 72, 92; *изо*-C_5H_{11} (при 100° 24 часа), 65, —, (полутвердый). 1,8 *г* **Iб** в 25 *мл* этилацетата гидрируют с 2 *г* скелетного Ni (~20°, 5—6 час., ~4 *ат*), выделяют **III**, R = CH_3, выход 80%, т. пл. 91°. Аналогично получают **III** (указаны те же показатели): H, 78, 142; C_2H_5, 75, 113; C_4H_9, 77, 78; *изо*-C_5H_{11}, 78, — (полутвердый). 2 *г* **IVa** и 3,5 *г* **Va** нагревают при ~100° несколько часов, разбавляют 20 *мл* воды, отгоняют с паром, остаток обрабатывают, как указывается ниже, получают **VI**, R = CH_3CONH (**VIa**) (перечисляются R′ в **VIa**, время нагревания в часах, выход в %, т. пл. в °C (р-ритель): H, 5—6 (растирают с разб. KOH), 40, 215 (вода) (выделяют также в-во с т. пл. 182—184° (из водн. сп.)); CH_3, 1 (экстрагируют $CHCl_3$, хроматографируют на Al_2O_3, вымывают $CHCl_3$, затем спиртом), 30 (из спирт. элюата), 105—107 (сп.); C_2H_5, 5—6 (растирание с разб. KOH), —(1,3 *г*), 183 (вода); C_4H_9 (хроматографируют на Al_2O_3 в $CHCl_3$, вымывают C_6H_6 + $CHCl_3$ (1 : 1), сп.+ этилацетатом (1 : 1) (р-р А), затем сп.), —, 30 (из р-ра А), 144—145 (сп.) (выделяют также в-во с т. пл. 181—182°). **VIa** гидролизом 2%-ным спирт. KOH превращают в **VI**, R = NH_2 (перечисляются R′, т. пл. в °C): H, 176; CH_3, 163—164; C_2H_5, 137; C_4H_9, 85—86. 4 *мл* **Va**, R′ = C_2H_5 по каплям прибавляют при охлаждении к 3 *г* **VII**, R = CH_3CO (**VIIa**), 6 *г* $AlCl_3$ и 16 *мл* $C_6H_5NO_2$, выдерживают при ~20° 8—10 час., прибавляют HCl (к-ту), отгоняют с паром, из остатка выделяют 1,5 *г* **VIII**, R = CH_3CO, R′ = C_2H_5 (**VIIIa**), т. пл. 128° (из водн. сп.); **VIIIa** получают также из **VIIa** и **Va**, R′ = C_2H_5 в NC_5H_5 при ~100°. **VIIIa** гидролизуют в **VIII**, R = H, R′ = C_2H_5, т. пл. 131°, который получают также, если р-цию между **Va**, R′ = C_2H_5, и **VIIa** проводят в присутствии $AlCl_3$ при 100°.
В. Скородумов

7930. Реакция γ-хлоркротилсульфохлорида с некоторыми замещенными в ядре ароматическими аминами. Есаян Г. Т., Варданян А. Г., Изв. АН АрмССР. Сер. хим. н., 1957, **10**, № 1, 71—74 (рез. арм.)

Взаимодействием CH_3CCl=$CHCH_2SO_2Cl$ (**I**) с RC_6H_4-NH_2 (**II**) получены CH_3CCl=$CHCH_2SO_2NHC_6H_4R$ (**III**); р-ция между **I** и **II**, R = *n*-Cl или *n*-Br, идет как в NC_5H_5, так и в эфире и ацетоне, а в случае **II**, R = *n*-NO_2, *o*- и *n*-HO, а также (*n*-$NH_2C_6H_4$)$_2$ (**IV**) — только в NC_5H_5; получение **III**, R = SCN, этими способами или роданированием **III**, R = H не удается. **III** действием конц. H_2SO_4 подвергается гидролизу до CH_3COCH = CH_2, **II** и SO_2 (см. РЖХим, 1957, 4283). **I** и **II** в эфире кипятят 1,5 часа, фильтруют, остаток после удаления р-рителя обрабатывают 5%-ным NaOH, из р-ра действием разб. H_2SO_4 выделяют **III**; или смесь **I** и **II** в ацетоне кипятят 1,5 часа, фильтрат разбавляют водой, осадок обрабатывают, как описано выше; или смесь **I** и **II** в NC_5H_5 нагревают 1,5 часа, оставляют при ~ 20° на 24 часа, разбавляют водой, осадок обрабатывают по вышеописанному способу, получают **III** [приводятся R, кол-во **I** и **II** в *г*, р-ритель, кол-во его в *мл*, выход **III** в %, т. пл. **III** в °C (р-ритель)]: *n*-Cl, 3,8, 5, эфир, 50, 48,3, 60—61 (водн. CH_3OH); *n*-Br, 3,6, 7, ацетон, 25, 32,4, 70—71 (водн. CH_3OH); *n*-NO_2, 5, 3,6, NC_5H_5, 20 (при 30—45°), 45,4, 135—136 (водн. CH_3OH); *n*-HO, 3,8, 4,3, ацетон, 50 (кипячение 1 час), 38,4, 135 (разл.; водн. CH_3OH); *o*-HO, 3,8, 2,15, NC_5H_5, 30 (без нагревания),

86, 85 (вода). Из 3,6 *г* I, 1,8 *г* IV в 25 *мл* NC_5H_5 (60—70°, 1,5 часа) получают $(CH_3CCl{=}CHCH_2SO_2NHC_6H_4)_2$, выход 26%, т. пл. 22° (осажден водой из ацетона).
В. Скородумов

7931. **Исследования в области N-галогенамидов и их производных. Амиды и N-хлорамиды 4-азобензолсульфокислоты и ее производных. Мадея** (Badania w dziedzinie N-chlorowcoamidów i ich pochodnych. Amidy i N — chloroamidy kwasu 4-azobenzenosulfonowego i jego pochodnych. Madeja Roman), Acta chim. Łódzkie towarz. nauk., 1955, **1**, № 39, 53—75 (польск.; рез. русск., англ.)
См. РЖХим, 1957, 30582.

7932. **Синтез 4-сульфаниламидо-2-аминобензойной кислоты. Ледуховский, Ледуховский** (Synteza kwasu 4-sulfanilamido-2-amino-benzoesowego. Ledóchowski Andrzej, Ledóchowski Zygmunt), Roczn. chem., 1956, **30**, № 2, 455—459 (польск.; рез. англ.)

Синтезирована 4-сульфаниламидо-2-аминобензойная к-та (I). 4-нитро-2-ацетиламинотолуол (II) получен с выходом ~ 90% нитрованием *о*-толуидина (<10°, $KNO_3 + H_2SO_4$) и ацетилированием продукта р-ции $(CH_3CO)_2O$ в C_6H_6; окислением II $KMnO_4$ получили 4-нитро-2-ацетиламинобензойную к-ту (III), выход 69%, т. пл. 215—217°. 4-амино-2-ацетиламинобензойная к-та (IV) получена восстановлением из III 2%-ной амальгамой натрия в CH_3OH в присутствии NH_4Cl. 4-ацетиламинобензолсульфонамид-2-ацетиламинобензойная к-та (V), т. пл. 250° (разл.), получена с выходом 57% добавлением щел. р-ра IV в р-р *n*-$CH_3CONHC_6H_4SO_2Cl$. I получена нагреванием V с конц. спиртов. HCl с выходом 70%, т. пл. 185—186°.
J. Wolf

7933. **К синтезу 1,2- и 1,4-бензолдисульфокислот. Караваев Б. И., Старков С. П.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 3, 788—790

Реакция замещения диазогруппы на дисульфидную действием Na_2S_2 (Герм. пат. 205450, 1906) применена для получения арилдисульфидов, использованных для синтеза 1,2- и 1,4-бензолдисульфокислот (I, II). Р-р 17,3 *г* o-$NH_2C_6H_4SO_3H$ и 5,5 *г* Na_2CO_3 в 60 *мл* воды подкисляют, диазотируют (0—5°) 7 *г* $NaNO_2$ в 20 *мл* воды и постепенно добавляют 26 *г* кристаллич. Na_2S_2 в 30 *мл* воды, 3,5 *г* S и 20 *мл* 20%-ного NaOH (< 20°). Через 3 часа окисляют насыщ. $KMnO_4$ (~ 20°), фильтрат упаривают досуха и высушивают при 130° Na-соль I, нагреванием 25—30 мин. при 110—170° с PCl_5 переводят ее в 1,2-бензолдисульфохлорид, выход 69,1%, т. пл. 142—143° (из бзл.). Аналогично получена Na-соль II, которая нагреванием 2 часа при 100° с HSO_3Cl и последующим выливанием на лед переведена в 1,4-бензолдисульфохлорид, выход 64%, т. пл. 138—139° (из $CHCl_3$, затем бнз.). Метод не пригоден для диазосоединений, не содержащих кислотных групп, так как в этих случаях наблюдались взрывы, не устраняемые ни понижением т-ры до —12°, ни увеличением или уменьшением щелочности среды.
Г. Крюкова

7934. **Полифосфорная кислота — новое конденсационное средство при замыкании циклов в органической химии. Фань Чжун-синь** (多聚磷酸—有機合成中新的閉環縮合劑. 樊中心), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 2, 63—65 (кит.)
Обзор. Библ. 9 назв.
Т. И.

7935. **О *цис*-1,2-диалкилинданах. Хишма эль-Хасс, Делюзарш, Майар** (Sur les *cis*-1.2 dialcoyl indanes. Hichma el Hass, Deluzarche Antonin, Maillard Alfred), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 5, 540—541 (франц.)

Исходя из этилового эфира бензилмалоновой к-ты синтезированы этиловые эфиры алкилбензилмалоновых к-т, которые после омыления (4 моля 25%-ного спирт. р-ра KOH), декарбоксилирования и циклизации дали β-алкилинданоны-1. Последние действием магнийорганич. соединений превращены в третичные спирты, из которых после дегидратации $KHSO_4$ образовались диалкилиндены общей ф-лы C_9H_6-1-R-2-R′ (**Iа—и**, где **а** $R = C_2H_5$, $R' = C_4H_9$; **б** $R = C_2H_5$, $R' = C_7H_{15}$; **в** $R = C_5H_{11}$, $R' = C_4H_9$; **г** $R = C_4H_9$, $R' = C_6H_{13}$; **д** $R = C_6H_{13}$, $R' = C_4H_9$; **е** $R = C_3H_7$, $R' = C_7H_{15}$; **ж** $R = R' = C_5H_{11}$; **з** $R = C_4H_9$, $R' = C_7H_{15}$ и $R = C_7H_{15}$, $R' = C_4H_9$). Строение I подтверждено ИК-спектрами и спектрами комб. расс. Получены следующие I (перечислены I, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$): **Iа**, 60, 156/17, 1,5368; **Iб**, 55, 191/17, 1,5243; **Iв**, 50, 181/15, 1,5249; **Iг**, 49, 191/15, 1,5216; **Iд**, 56, 194/15, 1,5211; **Iе**, 52, 198/17, 1,5194; **Iж**, 54, 192/15, 1,5210; **Iз**, 52, 207/15, 1,5200; **Iи**, 49, 204/15, 1,5164. При гидрировании **Iа—и** в циклогексане с $Pd/BaSO_4$ образовались соответствующие *цис*-12-диалкилинданы (**IIа—и**: обозначения те же) (перечислены II, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d^{20}): **IIа**, 147/17, 1,5098, 0,915; **IIб**, 182/17, 1,5031, 0,905; **IIв**, 174/15, 1,5030, 0,903; **IIг**, 185/15, 1,5010, 0,9026; **IIд**, 186/15, 1,5013, 0,902; **IIе**, 189/17, 1,5018, 0,901; **IIж**, 186/17, 1,5012, 0,900; **IIз**, 202/17, 1,5000, 0,898; **IIи**, 198/17, 1,4992, 0,897.
А. Берлин

7936. **Термокаталитические превращения алкилнафталинов (изоамилнафталин). Гаврилов Б. Г., Ким Н.**, Ж. прикл. хим., 1957, **30**, № 6, 963—964

При термокаталитич. превращениях β-*втор*-амилнафталина (I) (т. кип. 128—131°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5796, d_4^{20} 0,9709) над катализатором (КАТ) природной глиной, активизированной разб. HCl, при весовом отношении I : КАТ = 0,5 : 1 и различных давлениях (1—12 *ат*) и т-рах (250—275°) главными продуктами являются пентан (II) (0,86—1,15% к общему кол-ву продуктов р-ции), нафталин (III) (34,31—39,8%), 2,6- и (или) 2,7-диамилнафталин (IV) (9,62—10,85%) и динафтил (4,72%) (при 275°); при отсутствии давления образуется также амилен. В аналогичных условиях IV содержит 20,3% I, 1,06% II и 16,51% III в качестве главных продуктов. Давление способствует образованию парафинов.
В. Скородумов

7937. **О хлорметилировании 1-алкилнафталинов и некоторых превращениях 4-хлорметил-1-алкилнафталинов. Сергиевская С. И., Сафронова Т. С.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 6, 1645—1650

В результате хлорметилирования 1-$RC_{10}H_7$ (I), где $R = C_2H_5$ (**Iа**), *н*-C_3H_7 (**Iб**), *изо*-C_3H_7 (**Iв**) и *н*-C_4H_9 (**Iг**) действием параформа (II) и HCl (газа) в присутствии $ZnCl_2$ получены 1-$RC_{10}H_6CH_2Cl$-4 (**IIIа—г**). **IIIа—г** превращены в 1-$RC_{10}H_6COOH$-4 (**IVа—г**) через 1-$RC_{10}H_6$-CH_2OCOCH_3-4 (**Vа—г**) и 1-$RC_{10}H_6CH_2OH$-4(**VIа—г**). При непосредственном омылении III водн. щелочью выход VI невелик и понижался с увеличением R. Взаимодействием III и $NH(C_2H_4OH)_2$ (VII) с последующей обработкой образовавшихся 1-$RC_{10}H_6CH_2N(C_2H_4OH)_2$-4 $SOCl_2$ получены 1-$RC_{10}H_6CH_2N(C_2H_4Cl)_2 \cdot HCl$-4 (**VIIIа—г**), представляющие интерес в качестве противораковых в-в. Смесь 25 *г* **Iг**, 17 *г* **II**, 6 *г* $ZnCl_2$ и 60 *мл* конц. HCl нагревают 6 час. при 65—70° с одновременным пропусканием HCl, выливают в воду, экстрагируют C_6H_6, выход **IIIг** 81%, т. кип. 140—141°/1 *мм*. Аналогично из **Iабв** с выходом 80—90% получают III (приводятся шифр в-ва, кол-ва I, II, $ZnCl_2$ в *г*, HCl в *мл*, время нагревания в часах и т. кип. в °С/*мм*): **IIIа**, 25, 16. 5, 50, 8, 119—120/0,5; **IIIб**, 20, 15, 5, 50, 6, 140—141/1; **IIIв**, 15, 15, 4,5, 50, 6, 126—127/0,5. 2 *г* **IIIг** и 2 *г* $(CH_3COO)_2Pb$ в 40 *мл* лед. CH_3COOH нагревают 2 часа при 90°, разбавляют водой, экстрагируют эфиром, выход **Vг** 84,1%, т. кип. 149,5—150°/1 *мм*. Аналогично из 2 *г* соответствующих III с выходом 80—90% получают V (приводятся шифр, кол-ва $(CH_3COO)_2Pb$ в *г*, CH_3COOH в *мл* и т. кип. в °С/*мм*): **Vа**, 1,8, 30, 134—135/0,5; **Vб**, 2, 120, 150—151/1; **Vв**, 2, 120, 149—150/0,5. 6 *г* **Vг** и 1,8 *г* KOH

в 40 *мл* спирта кипятят 30 мин., разбавляют водой и получают **VIг**, выход 98%, т. пл. 89,5—90° (из петр. эф.). Аналогично с выходом 90—95% при кипячении 2 часа получают **VI** (приводятся шифр, кол-ва **V**, щелочи в *г*, спирта в *мл* и т. пл. в °C): **VIа**, 5, 1,6 (KOH), 30, 81,5—82; **VIб**, 5, 1,8 (NaOH), 30, 88,5—89; **VIв**, 4, 1,4 (KOH), 25, 64—65. Смесь 1 *г* **VI** и 1,1 *г* $KMnO_4$ в 40 *мл* ацетона кипятят 2 часа, фильтрат подкисляют HCl, выход **IVг** 89,6%, т. пл. 148—148,5° (из водн. сп.). Аналогично с выходом 90—95% получают **IV** (приводятся шифр, кол-ва **VI**, $KMnO_4$ в *г*, ацетона в *мл* и т. пл. в °C): **IVа**, 1, 1,4, 40, 129—130; **IVб**, 1, 0,78, 30, 141—142; **IVв**, 5, 4,8, 60, 153—153,5. Смесь 6,2 *г* **VII** и 15 *г* **IIIг** нагревают 6,5 часа при 90°, при ~20° добавляют 15 *мл* C_6H_6, прибавляют по каплям 30 *г* $SOCl_2$, нагревают 1,5 часа при 68—70°, отгоняют р-рители, нейтрализуют K_2CO_3, экстрагируют эфиром, прибавляют эфир. HCl, выход **VIIIг** 78,1%, т. пл. 129,5—130,5° (из безводн. сп.). Аналогично с выходом 78—85% получают **VIII** (приводятся шифр, кол-ва **III**, **VII** и $SOCl_2$ в *г* и т. пл. в °C): **VIIIа**, 5, 7,3, 30, 147—148; **VIIIб**, 13,2, 6,8, 26, 158,5—159; **VIIIв**, 13, 6,9, 30, 129,5—130,5. Основания — маслообразные в-ва, разлагающиеся при перегонке в вакууме. Ю. Волькенштейн

7938. 2-оксинафталин (β-нафтол) $C_{10}H_7OH$. Илинов (2-оксинафталин (бетанафтол) $C_{10}H_7OH$. Илинов Петър П.), Тежка пром-ст, 1957, 6, № 2, 29—30 (болг.)

Подчеркнуты преимущества сочетаний с β-нафтолом в слабощел. среде. Д. Витковский

7939. Синтез дифенил-(1)нафтилкарбинола. Дашкевич Б. Н., Научн. зап. Ужгородск. ун-т, 1957, 18, 49—51

Раствор этилового эфира нафтойной-1 к-ты (т. кип. 309°) в эфире медленно прибавляют к C_6H_5MgBr, по окончания р-ции нагревают 1 час., обычным путем выделяют α-$C_{10}H_7C(OH)(C_6H_5)_2$ (**I**), т. кип. 110°/50 *мм*. **I** с конц. минер. к-тами дает интенсивное сине-зеленое окрашивание. В. Скородумов

7940. Трифенилметилирование некоторых фенолов и нафтолов. Бы у Хой, Рипс (Tritylation of some phenols and naphthols. Buu-Hoï Ng. Ph., Rips Richard), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 6, 666—668 (англ.)

Изучена ориентация при введении $(C_6H_5)_3C$-группы (ТФМ) в некоторые фенолы и нафтолы. При р-ции трифенилкарбинола (**I**) с 2-нафтолом (**II**) получено в-во, которому приписано строение 6-трифенилметил-2-нафтола (**III**), потому что: а) оно легко дает с 2,3-дихлор-1.4-нафтохиноном (**IV**) 3-трифенилметилдинафто-(2,1-2′,3′)-фурандион-8,13 (**V**); б) ввести ТФМ в 6-бром-2-нафтол не удается. Для подтверждения образования 4-трифенилметил-1-нафтола (**VI**) при р-ции **I** с 1-нафтолом (**VII**) проведена конденсация **VI** с **IV** и получен 5- трифенилметилдинафто- (1,2- 2′,3′)- фурандион- 7,12 (**VIII**). Отсутствие склонности ТФМ вступать в орто-положение к OH-группе показано на примере 2-оксибифенила (**IX**), который дает с **I** 2-окси-5-трифенилметилбифенил (**X**), и 4-изомера **IX**, который в р-цию не вступает. Несмотря на свободное 4-положение, не реагирует с **I** и 6-хлор-2-оксибифенил, что объясняется дезактивирующим влиянием хлора. 1,5-диоксинафталин (**XI**) дает с **I** 1,5-диокси-4,8-ди-(трифенилметил)-нафталин (**XII**), а 2,7-диоксинафталин (**XIII**) — в-во (**XIV**) с двумя ТФМ, из которых одна ТФМ занимает α-положение, так как при р-ции **XIV** с **IV** не образуется фуранохинона. 2,3,5-триметилфенол (**XV**) дает с **I** 2,3,5-триметил-4-трифенилметилфенол (**XVI**). В некоторых благоприятных случаях идет и орто-замещение: 1,4-диоксинафталин (**XVII**) дает с **I** в-во, окисляющееся при этой р-ции в 2-трифенилметил-1,4-нафтохинон (**XVIII**). Присутствие CO-группы препятствует вступлению ТФМ; 2,4-диоксибензальдегид, галлацетофенон и 2-окси-1,4-нафтохинон в р-цию с **I** не вступают. К р-ру 12 *г* **I** и 12 *г* **II** в 120 *мл* теплой CH_3COOH медленно при перемешивании прибавляют 20 *г* H_2SO_4, оставляют на 3 дня при 20° и получают **III**, выход 6 *г*, т. пл. 230° (из сп.). Смесь 3 *г* **III**, 1,8 *г* **IV** и 30 *мл* безводн. NC_5H_5 осторожно кипятят 2 часа и получают 3 *г* **V**, т. пл. 347—348° (из NC_5H_5). Смесь 13,5 *г* **VII**, 12 *г* **I** и 120 *мл* CH_3COOH обрабатывают 20 *г* H_2SO_4, оставляют на ~12 час. при 20° и получают **VI**, выход 14 *г*, т. пл. 205° (из сп.). Р-ция **VI** с **IV** дает **VIII**, выход 80%, т. пл. 352—353° (из NC_5H_5). Р-р 3 *г* **IX** и 3 *г* **I** в 30 *мл* CH_3COOH обрабатывают 5 *г* H_2SO_4, оставляют на неделю при 20° и получают **X**, выход 4 *г*, т. пл. 246—247° (из сп.-бзл.). Смесь 3 *г* **XI** и 6 *г* **I** в 60 *мл* CH_3COOH обрабатывают 5 *г* H_2SO_4 и через 2 дня получают **XII**, выход 3 *г*, т. пл. 429—430° (из тетралина). Аналогично **II** проводят р-цию **XIII** с **I** и получают **XIV**, выход 60%, т. пл. 318—320° (из сп.-бзл.). Из 3 *г* **XV** получен 1 *г* **XVI**, т. пл. 170—171° (из сп.). Смесь 3 *г* **XVII** и 3 *г* **I** в 50 *мл* CH_3COOH обрабатывают 5 *г* H_2SO_4 и через 3 дня получают 3 *г* **XVIII**, т. пл. 222—223° (из сп.-бзл.). К. Хайкина

7941. Исследования в ряду нафталина. III. Синтез гексаметилового эфира апогоссипола. Эдуардс, Кашо (Studies in the naphthalene series. III. Synthesis of apogossypo l hexamethyl ether. Edwards J. D., Jr, Cashaw J. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 9, 2283—2285 (англ.)

Окислительным сочетанием 5-изопропил-6.7-диметокси-3-метилнафтола-1 (**I**) и последующим метилированием полученного 2,2′-ди-(1-окси-5-изопропил-6,7-диметокси-3-метил)-нафтила (**II**) синтезирован 2,2′-ди-5-изопропил-1,6,7-триметокси-3-метилнафтил (**III**), идентичный апогоссиполу — продукту первичного распада госсипола. Конденсацией 2-изопропил-3,4-диметоксибензальдегида (**IV**) с диэтиловым эфиром янтарной к-ты (**V**), циклизацией полученного эфира (**VI**) и последующим омылением получают 1-окси-5-изопропил-6,7-диметоксинафтойную-3 к-ту (**VII**). Восстановление **VII** приводит к образованию 3-оксиметил-5-изопропил-6,7-диметоксинафтола-1 (**VIII**), гидрогенолизом которого получают **I**. К 3,8 *г* NaOH в 30 *мл* C_6H_6 прибавляют р-р 27 *г* **V** и 11 *г* **IV** в 50 *мл* C_6H_6, через 1 час при 50° прибавляют 0,75 *мл* спирта и получают **VI**, выход 80%. К 14,2 *г* **VI** прибавляют 63,5 *мл* CH_3COOH, 63,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 3 *г* CH_3COONa, кипятят 4 часа, упаривают, остаток обрабатывают 100 *мл* 5%-ного р-ра Na_2CO_3, извлекают эфиром, эфир отгоняют, продукт

CH_3O, CH_3O — [бензольное кольцо] —$CH{=}C(COOC_2H_5)CH_2COOH$, —$CH(CH_3)_2$ **VI**

кипятят 3 часа с 350 *мл* CH_3OH и 350 *мл* 10%-ного р-ра NaOH и получают **VII**, выход 86%, т. пл. 226—227° (из бзл.). Кипятят 90 мин. смесь 4 *г* $LiAlH_4$ в 200 *мл* эфира и 4,5 *г* **VII** в 100 *мл* эфира и через 24 часа выделяют **VIII**, выход 93%, т. пл. 207—209° (из бзл.). Гидрируют 20 мин. 0,5 *г* **VIII** в 65 *мл* CH_3OH над 0,15 *г* 10%-ного Pd/C в 35 *мл* CH_3OH, получают **I**, выход 41%, т. пл. 129—130° (из хлф.-петр. эф.). 0,2 *г* **I** нагревают 20 мин. при 215° и получают **II**, т. пл. 271—274° (из бзл.-CH_3OH). Метилируют 0,24 *г* **II** в 25 *мл* диоксана 1,1 *г* $(CH_3)_2SO_4$ в 5 *мл* водн. р-ра 0,49 *г* KOH и получают **III**, выход 42%, т. пл. 277—279° (из бзл.-CH_3OH). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 39561. Т. Краснова

7942. Изучение гормонов роста. Часть XII. Синтез 1,2-дигидронафтойной-1 кислоты и ее ростовая активность. Инаба, Мицуи (Studies on the plant-hormones. Part XII. Synthesis of 1,2-dihydronaphthoic acid-(1) and its plant hormone activity. Inaba

Makoto, Mitsui Tetsuo), Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, 20, № 1, 42—48 (англ.)

С целью изучения зависимости ростовой активности (РА) от хим. строения в продолжение предыдущей работы (Mitsui, Tamara, J. Agr. Chem. Soc. Japan, 1951, 25, 17, 186) синтезирована 1.2-дигидронафтойная-1 к-та (I), обладающая сильной РА. 1,2,3,4-тетрагидронафтойную-1 к-ту (II) или этиловый эфир (III) бромируют N-бромсукцинимидом (IV) в 4-Br-II (IIa) или 4-Br-III (IIIa), которые при действии KOH в CH_3OH образуют смесь I и 3,4-дигидронафтойной-1 к-ты (V). Так как I обладает резко отличной т-рой плавления от указанной ранее (Ranedo, Leon, Chem. Zentr., 1928, I, 1185; Gesham, Brooks, Chem. Abstrs, 1950, 44, 4493), структура I подтверждена следующим образом: а) присоединением 1 моля H_2 получена II; б) I устойчива в горячем щел. р-ре, в котором 1,4-дигидронафтойная-1 к-та (VI) превращается в 3,4-дигидронафтойную-1 к-ту (V); в) как дибром-, так и диоксипроизводное I обладают более высокой т-рой плавления, чем те же производные V и VI; г) I окисляется 1%-ным $KMnO_4$ постепенно через 3,4 -диокситетрагидронафтойную-1 к-ту (VII) и $2\text{-}HOOCC_6H_4CH(COOH)CH_2COOH$ (VIII) в $o\text{-}C_6H_4(COOH)_2$ (IX). 5,84 *г* III, 5,1 *г* IV и 20 *мл* CCl_4 нагревают в темноте при 100°; по окончании экзотермич. р-ции нагревают до выделения аморфного сукцинимида, охлаждают льдом, фильтрат промывают разб. $Na_2S_2O_3$ и водой, получают IIIa, выход 70%, т. кип. 154—158°/14 *мм* (с частичным разл.); если фильтрат упаривают в вакууме, получают IIa, т. пл. 112—113°. 3,51 *г* IIIa перемешивают с 15 *мл* р-ра KOH (10 *г* KOH, 10 *мл* воды и 90 *мл* CH_3OH) фильтрат кипятят 1 час, отгоняют CH_3OH, разбавляют 30 *мл* воды, подкисляют 2 н. HCl, через несколько дней из осадка перекристаллизацией (гексан, затем метилацетат) получают I, выход 48%, т. пл. 98°, и нафтойную-1 к-ту (X), выход 22%. 2,5 *г* IIa кипятят с 15 *мл* воды 45 мин., упариванием выделяют I (59%) и X (30%). 0,2 *г* I нейтрализуют 1 н. NaOH, прибавляют 30 *мг* Pt-черни и гидрируют при ~20° до поглощения 0,97 моля H_2, к фильтрату прибавляют несколько капель 0,5%-ного $KMnO_4$ для удаления непрореагировавшей I, фильтрат подкисляют, выход II 0,145 *г*, т. пл. 82° (из гексана). К 1,5 *г* I в 3 *мл* $CHCl_3$ при 0° прибавляют по каплям 1,5 *г* Br_2 в 3 *мл* $CHCl_3$, затем 1—2 *мл* C_6H_{14}, получают 1,8 *г* 3,4-дибром-1,2,3,4-тетрагидронафтойную-1 к-ту, т. пл. 165° (разл.). 1,7 *г* I и 0,5 *г* NaOH в 100 *мл* воды окисляют 320 *мл* 1%-ного $KMnO_4$ при 0°, фильтрат упаривают в вакууме до 150 *мл* (очищают C), подкисляют 10 н. H_2SO_4 и 30 час. экстрагируют эфиром, выход VII 0,45 *г*, т. пл. 196° (разл.; из воды). 520 *мл* 1%-ного $KMnO_4$ постепенно прибавляют при охлаждении к 2,75 *г* I и 0,8 *г* NaOH в 100 *мл* воды, к фильтрату прибавляют при 55—60° еще 1%-ный $KMnO_4$, фильтрат упаривают в вакууме до 100 *мл*, подкисляют и экстрагируют 7 час. эфиром, выход VIII 0,14 *г*, т. пл. 222—223° (разл.; из воды); из оставшегося р-ра многочасовой экстракцией эфиром выделяют 0,09 *г* VII. К 1,6 *г* VII, 0,2 *г* NaOH и 100 *мл* воды при 80—85° постепенно прибавляют 470 *мл* 1%-ного $KMnO_4$, фильтрат 17 час. экстрагируют эфиром, удаляют р-ритель, остаток растирают с C_6H_{14}, получают IX, выход 0,35 *г*, т. пл. 205—208° (разл.; из воды). 2 *г* X в 40 *мл* CH_3COOH гидрируют при ~20° и 760 *мм* 1,02 моля H_2 на 100 *мг* Pt-черни, фильтрат упаривают в вакууме до 10 *мл*, получают смесь X и 5,6,7,8-тетрагидронафтойной-1 к-ты (XI). 2 *г* X в 40 *мл* CH_3COOH гидрируют при ~20° 1,92 моля H_2 на 300 *мг* Pt-черни, получают 0,94 *г* XI, т. пл. 148° (из CH_3COOCH_3). Приводятся т-ры плавления: V (123°), VI (85°), 2,3-дибром-(125°), 1,2-дибром-(151°), 2,3-диокси-(184°) и 1,2-диокси-1,2,3,4-тетрагидронафтойной-1 к-ты 179°), а также сравнение РА I, II, V и VI. В. С.

7943. Алкилирование α-фенол-γ-бутиролактонов, полученных конденсацией кетонов с диэтиловым эфиром щавелевоуксусной кислоты. Стейси, Клири, Гортатовский (Alkylation of α-enol-γ-butyrolactones derived from condensations of ketones with diethyl oxalacetate. Stacy Gardner W., Cleary James Wm., Gortatowski Melvin J.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 7, 765—769 (англ.)

При действии 1- хлорметилнафталина (I) или *n*-нитробензилхлорида (II) на Na-соли γ-лактона этилового эфира (ЭЭ) α-окси-β-(1-оксициклогексил)-фумаровой к-ты (III), γ-лактон ЭЭ α окси-β-(2-оксиизопропил)-фумаровой к-ты (IV) и γ-лактон ЭЭ α-окси-β-(1-оксиизоамил)-фумаровой к-ты (V) получены соответственно γ-лактоны ЭЭ α-(1-нафтилметокси)-β-(1-оксициклогексил)-фумаровой к-ты (VI; VII — лактон к-ты), ЭЭ α-(*n*-нитробензокси)-β-(1-оксициклогексил)- фумаровой к-ты (VIII), ЭЭ α-(*n*-нитробензокси) β-(2-оксиизопропил)-фумаровой к-ты (IX) и ЭЭ α-(*n*-нитробензокси)-β-(1-оксиизоамил)-фумаровой к-ты (X). Строение VI доказано превращением его в VII и далее в γ-лактоны α-(1-нафтилметокси)-(XI) и α-окси-β-(1-оксициклогексил)-акриловой к-ты (XII). Кроме того, XII получен непосредственно из III, а также конденсацией $CH_3COCOOC_2H_5$ (XIII) с циклогексаноном (XIV). Приведены данные ИК-спектров полученных в-в. К р-ру C_2H_5ONa (из 75 ммолей Na и 50 *мл* спирта) прибавлен р-р 75 ммолей III в 50 *мл* спирта, после кипячения 0,5 часа и удаления р-рителя в вакууме остаток растворен при 90° в 100 *мл* $HCON(CH_3)_2$ (XV) и к р-ру прибавлено 75 ммолей I; смесь нагревали 4,5 часа при 100° и разбавили водой; выделен VI, выход 87%, т. пл. 119—120° (из разб. сп. и возгонка). Аналогично из 5,9 ммоля III и 3 ммолей II в 50 *мл* XV получен VIII, выход 84%, т. пл. 131—132° (из сп.); из 2,5 ммоля IV и 2,5 ммоля II в 10 *мл* XV получен IX, выход 71%, т. пл. 113—114,5° (из бзл.-лигр.); из 5,9 ммоля V и 2,9 ммоля II в 50 *мл* XV получен X, выход 36%, т. пл. 97—98° (из сп.). При нагревании 0,75 ммоля VI с 10 *мл* 20%-ного KOH 2,5 часа получен VII, выход 91%, т. пл. 149° (разл.; из разб. сп.). После кипячения 30 мин. 16 ммолей VII в 50 *мл* NC_5H_5 в присутствии следов гидрохинона (XVI) получен XI, выход 10%, т. пл. 119—120° (из разб. сп.). Смесь 6,2 ммоля VII, 50 *мл* спирта и 35 *мл* 20%-ной H_2SO_4 кипятили 5,5 часа в присутствии следов XVI; выделен XII, выход 34%, т. пл. 136—137° (из бзл.); *n*-нитробензоат, т. пл. 174—176° (из бзл.). Кипячением 15 час. смеси 0,01 моля III, 5 *мл* воды, 20 *мл* лед. CH_3COOH, 20 *мл* конц. HCl и 0,1 *г* XVI получено 65% XII. К взвеси 0,15 моля NaH в 25 *мл* C_6H_6 прибавлено (по 0,5 *мл* в 1 мин.) несколько *мл* смеси 0,15 моля XIII и 0,05 моля XIV, затем 0,5 *мл* абс. спирта (разогревание!) и остальное кол-во смеси XIII и XIV, прибавлено 25 *мл* C_6H_6 и через 2 часа масса разложена смесью 15 *мл* конц. HCl и 60 *мл* воды, получены 14% XII. Все т-ры плавления исправлены. А. Берлин

7944. Сравнительное изучение фталидов и нафталидов. Али, Авад, Ислам (Comparative study between phthalides and naphthalides. Aly O. M., Awad W. I., Islam A. M.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 5, 517—519 (англ.)

При р-ции ангидрида 1-фенилнафталиндикарбоновой-2,3 к-ты (I) с $C_6H_5CH_2COOH$ (II) в присутствии CH_3COONa (CH_3COOK) получают только 3-бензаль-7-фенил-5,6-бензофталид (III); нафталевый ангидрид (IV) дает с II 3 бензальнафталид (V). Строение III и V доказано обратным получением ангидридов при окислении их хромовой к-той и присоединением Br_2. С *n*-$NO_2C_6H_4CH_2COOH$ и $(CH_3CH_2CO)_2O$ I и IV в аналогичных условиях не реагируют. Так как III является γ-лактоном, а V — δ-лактоном, они отличаются по

своей реакционной способности. Растворимость в разб. р-рах щелочей и конц. р-ре NH_4OH у **V** значительно выше, чем у **III**. При обработке CH_3ONa в CH_3OH **III** перегруппировывается в 2,4-дифенил-5,6-бензиндандион-1,3 (**VI**), окраска которого указывает на наличие енольной формы; **V** в тех же условиях остается без изменения. Не реагирует **V** и с фенантренхиноном (**VII**), в то время как **III** дает с **VII** аддукт (**VIII**), строение которого подтверждается: а) аналогией с аддуктами из **VII** и других бензальфталидов, б) отсутствием окраски и в) аналитич. данными. С C_6H_5MgBr (**IX**) **III** дает 2,3,4-трифенил-5,6-бензиндон (**X**), а **V** — 1-фенил-1-окси-3-бензальнафталид (**XI**). Рассмотрен возможный механизм образования **X** через комплекс, в котором Mg связан координационно с 2 атомами O, и далее через соответствующий полукеталь. Смесь 5 *г* **I**, 2,5 *г* **II** и 0,2 *г* плавленого CH_3COONa нагревают 1 час при 220° и получают **III**, выход 69%, т. пл. 236—238° (из CH_3COOH). Смесь 13 *г* **IV**, 10 *г* **II** и 0,3 *г* плавленого CH_3COONa нагревают 2 часа при 230—240° и получают **V**, выход 84%, т. пл. 210—212° (из сп.). При бромировании **V** выделен монобромид **V** (**XII**), выход 33%, т. пл. 194—195° (из CCl_4). Образование **XII** объяснено присоединением Br_2 и последующим отщеплением HBr. При кипячении 0,3 *г* **III** в 100 *мл* 2%-ного р-ра CH_3ONa в CH_3OH получают **VI**, выход 66%, т. пл. 200° (из сп.); бензоильное производное **VI**, выход 66%, т. пл. 225° (из CH_3OH). Смесь 0,6 *г* **III** и 0,4 *г* **VII** в 30 *мл* C_6H_6 дает под действием солнечного света (6 дней) **VIII**, выход 31%, т. пл. 320—322° (из бзл.). Р-р 1 *г* **III** в 50 *мл* C_6H_6 и эфирный р-р **IX** (из 1,6 *г* C_6H_5Br и 0,2 *г* Mg) кипятят 2 часа, оставляют на ~ 12 час. и получают **X**, выход 36%, т. пл. 242—244° (из бзл.-CH_3OH). В аналогичных условиях из **V** получают **XI**, выход 17%, т. пл. 177—178° (из бзл.-петр. эф.). К. Хайкина

7945. Реакция бисамидов. X. Конденсации N,N'-(арилметилен)-бисамидов с фенолами и нафтолами. Стефанович, Боянович, Вандьел, Максимович, Михайлович (Reactions of bisamides. X. Condensations of N,N'-(arylmethylene) bisamides with phenols and naphthols. Stefanović G j., Bojanović J., Vandjel V., Maksimović Z., Mihailović M. L j.), Recueil trav. chim., 1957, **76**, № 3, 249—260 (англ.)

Бензилиденбисацетамиды, $C_6H_5CH(NHCOR)_2$, (**I**, **а**R = CH_3; **б**R = C_6H_5) при сплавлении с фенолом (**II**) или его эфирами, *n*-крезолом или 2,4-ксиленолом образуют моноамиды (**IIIa—e**); 2,6- ксиленол в тех же условиях дает с **Ia** 4-(α-ацетиламинобензил)-2,6-диметилфенол (**IV**), а 2,4,6-триметилфенол не реагирует с **Ia**; β-нафтол образует с **Ia, б** аналогичные соединения: 1-(α-ацетиламинобензил-(**Va**) и 1-(α-бензоиламинобензил)-(**Vб**)-2- нафтолы; но при р-ции **Ia** с α-нафтолом замещаются обе $NHCOCH_3$-группы и получается фенил-ди-(1-оксинафтил-4)-метан (**VI**). Все синтезированные в-ва могут быть получены также взаимодействием бензальдегида (**VII**), соответствующего фенола

IIIa R = CH_3, R' = R'' = R''' = H; **б**R = R' = CH_3, R'' = R''' = H; **в** R = C_6H_5, R' = R'' = R''' = H; **г** R = C_6H_5, R' = C_6H_5CO, R'' = R''' = H; **д** R = R''' = CH_3, R' = R'' = H; **е** R = R'' = R''' = CH_3, R' = H

или нафтола, и ацет- или бензамидов. **IIIб, г** гидролизованы кипящим спирт. р-ром KOH в **IIIa, в** соответственно; попытки гидролиза NHCOR-групп не увенчались успехом. Смесь 0,02 моля **Ia** и 0,02 моля **II** нагревают 4 часа при 180—190°, продукт растворяют в 0,8 *л* спирта, приливают 0,8 *л* воды и отделяют **IIIa**, выход 41,5%, т. пл. 171°, или 0,04 моля **VII**, 0,02 моля CH_3CONH_2 и 0,02 моля **II** нагревают 4 часа при 180—190° и выделяют **IIIa**, выход 48,2%. Аналогично получают (указано в-во, выход в % и т. пл. в °C) **IIIб**, 42,8, 142; **IIIв**, 69,3, 214; **IIIг**, 12, 175; **IIIд**, 49, 163; **IIIе**, 74,4, 156; **IV**, 29,7, 148; **Va**, 92,9, 241 (из сп.-CH_3COOH), **Vб**, 93, 241. 0,02 моля **Ia** и 0,02 моля α-нафтола нагревают 4 часа при 180—190° в атмосфере N_2, продукт растворяют в этилацетате, отделяют непрореагировавший **Ia**, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в 10%-ном р-ре KOH, подкисляют разб. HCl и получают **VI**, выход 33,9%, т. пл. 253° (из эф.-петр. эф.). Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 19130. Д. Витковский

7946. Два стереоизомерных гидробензоина, производных 9-фенилэтинил-10-фенилантрацена. Рио, Корню (Les deux hydrobenzoines stéréoisomeres dérivées du phényléthynyl-9 phényl-10 anthracene. Rio Guy, Cornu Pierre-Jean), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 1, 83—85 (франц.)

Синтезированные из 9-стирил-10-фенилантрацена (**I**) стереоизомеры 9-(1'2'-диокси-2'-фенилэтил)-10-фенилантрацена (**II**) различно ведут себя в присутствии к-т. *Цис*-**I**, т. пл. 100—101°, получен восстановлением 9-фенилэтинил-10-фенилантрацена ZnCu-парой в спирте, в темноте. *Транс*-**I**, т. пл. 208—209°, образовался при дегидратации 9-(1'-окси-2'-фенилэтил)-10-фенилантрацена, т. пл. 166—167°. *Эритро*-**II**, т. пл. 197—198° (диацетат (**III**), т. пл. 208—209°), получен действием OsO_4 в пиридине на *цис*-**I**, а также из *транс*-**I** через *эритро*-9-(1',2'-дибром-2'-фенилэтил)-10-фенилантрацен, т. пл. 187—189° и **III**. *Трео*-**II**, т. пл. 178—179° (диацетат (**IV**), т. пл. 223—224°) синтезирован аналогично из *транс*-**I** и OsO_4, а также из *цис*-**I** через *трео*-дибромид, т. пл. 197—199°, и **IV**. Оба диола легко расщеплялись при действии HJO_4 в CH_3COOH при 20°, давая 10-фенил-9-антральдегид (**V**). Из *эритро*-**II** при действии CH_3COOH, р-ра KCl в CH_3COOH при нагревании или р-ра HCl в CH_3COOH при 20° образовался **V**. *Трео*-**II** дал **V** только при действии р-ра KCl в CH_3COOH; с CH_3COOH он превратился в **IV**, а с р-ром HCl в CH_3COOH — в *трео*-9-(1',2'-дихлор-2'-фенилэтил)-10-фенилантрацен, т. пл. 204—206°. При действии KJ в CH_3COOH на *эритро*-**II** образовалась смесь *транс*-**I** (50—70%) и 9-фенацил-10-фенилантрацена (**VI**) (2—20%); в случае *трео*-**II** получено 15—20% *транс*-**I** и 30—50% **VI**. А. Берлин

7947. Дегидратация мезодигидроантраценовых спиртов. Вторичные 9,10-дигидро-9-антрилкарбинолы. Риго, Тардьё (Déshydratation des alcools mésodihydroanthracéniques. Les dihydro-9.10 anthryl-9 carbinols secondaires. Rigaudy Jean, Tardieu Pierre), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 24, 2939—2942 (франц.)

Исследована дегидратация 9-α-оксиэтил-9,10-дигидроантрацена (**I**), т. пл. 90—91°; метансульфонат (**II**), т. пл. 91—92°, и 9-α-оксибензил-9,10-дигидроантрацена (**III**), т. пл. 153—154°; ацетат, т. пл. 159—160°; метансульфонат (**IV**), т. пл. 163—164°. При нагревании с $LiCl_2$ из **I** образовался с расширением цикла 4-метил-2,3,6,7-дибензсуберен-4 (**V**), выход ~100%, т. пл. 56—57°, а из **III** — 4-фенил-2,3-6,7-дибензсуберен-4 (**VI**), выход 40—55%, т. пл. 117°, 9-бензилантрацен (**VII**), выход 15—30%, т. пл. 132,5—133°, и ди-[α-(9,10-дигидроантрил-9)-этиловый эфир, выход 13—18%, т. пл. 209°. Аналогичные результаты получены при действии $KHSO_4$. Строение **V** и **VI** доказано синтезом из 2,3-6,7-дибензсуберона-4 и соответственно CH_3MgJ и C_6H_5Li. При кипячении **I** или **III** с р-ром KOH в *изо*-$C_5H_{11}OH$ произошло расщепление на 9,10-дигидроантрацен и со-

соответственно CH_3CHO или C_6H_5CHO. Из **II** и КОН в *изо*-$C_5H_{11}OH$ образовался 9-этилантрацен (**VIII**), выход ~100%, т. пл. 59°, а при действии *трет*-C_4H_9OK после хроматографирования выделено 1,5 **V** и 92% **VIII** (кипячение в *трет*-C_4H_9OH) или 10% **V** и 80% **VIII** (кипячение в C_6H_6). При кипячении с КОН в *изо*-$C_5H_{11}OH$ **IV** дал 14% **VII**, а при кипячении со спирт. р-ром C_2H_5ONa — 36% **VII** и 52% 9-α-этоксибензил-9,10-дигидроантрацена, т. пл. 78—79°. С *трет*-C_4H_9OK получено 69% **VI** и 27% **VII** (в *трет*-C_4H_9OH) или 89% **VI** и 11% **VII** (в C_6H_6). А. Берлин

7948. **Дегидратация мезодигидроантраценовых спиртов. Третичные 9,10-дигидро-9-антрилкарбинолы. Случай отщепления согласно правилу Гофмана. Ригоди, Кха Ванг Тханг** (Déshydration des alcools mésodihydroanthracéniques. Les dihydro-9.10 anthryl-9-carbinols tertiaires. Un cas d'élimination suivant la règle d'Hofmann. Rigaudy Jean, Kha-Vang-Thang), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 1, 86—88 (франц.)

Третичные 9,10-дигидро-9-антрилкарбинолы (**I**): диметил-**I** (**II**) (т. пл. 70,5—71°), дифенил-**I** (**III**) (т. пл. 171—172°), метилфенил-**I** (**IV**) (т. пл. 79—80°) и этилфенил-**I** (**V**) дегидратировались при действии 10%-ного р-ра H_2SO_4 в CH_3COOH при 20° с выходами ~80% в ненасыщ. производные 9,10-дигидроантрацена (**VI**), причем из **II** и **III** образовались соответственно 9-изопропилиден-**VI** (**VII**), т. пл. 101°, и 9-дифенилметилен-**VI**, т. пл. 258°, а из **IV** и **V** — 9-(α-фенилвинил)-**VI** (**VIII**), т. пл. 89°, и 9-(α-фенилпропенил)-**VI** (**IX**), т. пл. 59°. При озонолизе **VII** выделено 53% ацетона, а также антрон, антрахинон и диантронил. В тех же условиях из **VIII** образовалось 50% 9-бензоил-**VI** (**X**) и 25% HCHO, а из **IX** — 73% **X** и 71% CH_3CHO. При кипячении с бензохиноном в ксилоле только **VIII** и **IX** дегидрировались соответственно в 9-(α-фенилвинил)-антрацен, т. пл. 95°, и 9-(α-фенилпропенил)-антрацен, т. пл. 163 и 173°. Только **VIII** при гидрировании со скелетным Ni дал за несколько минут 9-(α-фенилэтил)-**VI**, т. пл. 53°. В остальных случаях р-ция шла несколько часов с образованием смесей в-в. Превращение **IV** в **VIII** также происходило при действии $SOCl_2$ в пиридине. Рассмотрены УФ-спектры полученных в-в. А. Берлин

7949. **1,4-присоединение озона к фуранам и пирролам. Бейли, Колом** (1,4-addition of ozone to furans and pyrroles. Bailey Philip S., Colomb Henry O., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 15, 4238 (англ.)

При озонировании 2,5-дифенилфурана (**I**) в смеси CH_3OH-ацетон при —40° и последующем (после поглощения 2 молей O_3) гидрировании продукта над Pd/C неожиданно, кроме C_6H_5COOH (выход 81%), получен фенилглиоксаль (выход 14%). Если р-цию прекратить после поглощения 1 моля O_3, получается с 12%-ным выходом *цис*-1,2-дибензоилэтилен, т. пл. 130—135°, независимо от того, проводится озонирование смесью O_3 и N_2 или O_3 и O_2. Такой результат объясняется 1,4-присоединением O_3 к сопряженной системе **I** и последующим расщеплением цикла. Л. Щукина

7950. **Влияние цианированных ионообменных смол на уплотнение алифатических альдегидов или на их конденсацию с фурфуролом. Дюрр, Фари** (Action des échangeurs cyanés dans la condensation des aldéhydes aliphatiques, soit sur eux-mêmes, soit avec le furfural. Durr Georges, Farhi René L.), C. r. Acad. sci., 1957, **245**, № 1, 75—77 (франц.)

Показано, что в присутствии амберлита IRA-400 (**I**), заряженного CN^-, алифатич. альдегиды уплотняются по альдольному или кротоновому типу. В смеси фурфурола (**II**) с бутаналем (**III**) при этих условиях имеет место главным образом образование α-фурфурилиденбутаналя (**IV**). Смесь 50 *мл* CH_3CHO и 10 *г* **I** размешивают при охлаждении 1,5—2 часа, фильтруют и перегоняют; продукт р-ции (т. кип. 84—86°/30 *мм*, $n^{20}D$ 1,442) содержит главным образом ацетальдоль с небольшой примесью кротонового альдегида. В аналогичных опытах (при ~20° и 65°) из **III** и из энантола получены соответственно 2-этилгексен-2-аль (**V**) (с небольшой примесью бутиральдоля) и энантилиденэнантол. Смесь 10 *г* **I**, 50 *мл* **II** и 50 *мл* **III** размешивают 2 часа при ~20° или 65°; получают **IV**, т. кип. 227—228°, $n^{20}D$ 1,592, и небольшое кол-во **V**. Предложен следующий механизм р-ции (A—CN — цианированный **I**): RCHO + A—CN → RCH(CN)O—A (**VI**); **VI** + H_2O → → RCH(CN)OH (**VII**) + A—OH; **VII** + $R'CH_2CHO$ → RCHO-HCH(R')CHO (**VIII**) + HCN; **VIII** → RCH=(CR')CHO. Освобождающаяся HCN образует с альдегидом циангидрин, который и является истинным катализатором р-ции. Подобное представление о течении р-ции подтверждено прямым опытом: смесь 60 *мл* **III**, 1 *мл* циангидрина **III** и 1 *мл* воды размешивают 2 часа при 65°; получают **V**. Ср. РЖХим, 1956, 71673. А. Травин

7951. **Синтез фурилакриловой кислоты из фурфурола и солей уксусной кислоты. Шур А. М., Моисеенко А. И.** (由糠醛合成 2-α-呋喃丙烯酸新法. 舒爾 A. M. 及, 麥依先柯 A. И.), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 12, 600, 601 (кит.)

Перевод. См. РЖХим, 1954, 41183.

7952. **Получение и свойства 6-метил-4-метокси-α-пирона и 6-метил-2-метокси-γ-пирона. Хмелевская, Цесляк, Крачкевич** (Otrzymywanie i własności 6-metylo-4-metoksy-α-pironu i 6-metylo-2-metoksy-γ-pironu. Chmielewska Irena, Cieślak Jerzy, Kraczkiewicz Teresa), Roczn. chem., 1956, **30**, № 3, 1009—1011 (польск.; рез. англ.)

В результате метилирования 6-метил-2,4-пиронона CH_2N_2 получены 6-метил-4-метокси-α-пирон (**I**) с т. пл. 89—90° (соль с H_2PtCl_6, т. пл. 125—126°) и 6-метил-2-метокси-γ-пирон (**II**) с т. пл. 91—92°. **II** с HCl дает соль $C_7H_9O_3Cl$, которая разлагается при 83—85° или при действии разб. HCl с образованием 6-метил-2H-пиран-2,4-(3H)-диона. При кипении в метанольном HCl **II** дает **I**. Соль **II** — $(C_7H_8O_3)_2 \cdot H_2PtCl_6$, т. пл. 143—144° (разл.). Приводятся максимумы поглощения в УФ- и ИК-спектрах. J. Wolf

7953. **Продукты конденсации фенолов и кетонов. Часть XII. Исследования с *м*-крезолом, *м*-этилфенолом и 3,4-диметилфенолом. Бейкер, Мак-Оми, Уайлд** (Condensation products of phenols and ketones. Part XII. Studies with *m*-Cresol, *m*-ethylphenol, and 3 : 4-dimethylphenol. Baker Wilson, McOmie J. F. W., Wild J. H.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3060—3064 (англ.)

Конденсацией фенолов с кетонами получен ряд флаванов (**Iа—в**) и (**IIа, б**). **Iа—в** действием к-т превращены в спиробисхроманы (**IIIа, б**). Получены комплексы флаванов (**Iа, г, д**) и **IIа** с рядом в-в. Насыщают р-р 111 *г* *м*-этилфенола в 45 *г* ацетона HCl (газом) при 0° и получают **Iа**, т. пл. 70—71° (из петр. эф.); ацетат, т. пл. 126—127° (из CH_3OH). Из маточного р-ра после отделения **Iа** выделяют **IIIа**, выход 2,2 *г*, т. пл. 114° (из сп.). Нагревают 0,5 мин. **Iа** с конц. H_2SO_4 при 190° и получают **IIIа**. Аналогично **Iа** из 37 *г* 3,4-диметилфенола (**IV**) и 15 *г* ацетона при 25° получают **Iв**, выход 29, *г*, т. пл. 160—161° (из сп.); ацетат, т. пл. 136—137°; из 100 *г* *м*-крезола и 60 *г* циклогексанона — **IIа**, выход 25 *г*, т. пл. 149—150°; ацетат, т. пл. 170—172° (из сп.). К расплаву 1 *г* **Iв** прибавляют 1 каплю конц. H_2SO_4, нагревают 0,5 мин. при 190°, отделяют кристаллы **IV**, остаток обрабатывают 10 *мл* 50%-ного водн. CH_3OH и отделяют **IIIб**, выход 0,72 *г*, т. пл. 199—200° (из сп.). Нагревают 2 *г* **Iа** в 50 *мл* ацетона и 40 *мл* C_6H_6 с 8 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 15 *г* K_2CO_3 (~100°, 48 час.)

ч отделяют Iб, выход 1,92 *г*, т. пл. 77—78° (из CH_3OH). Аналогично из 1 *г* IIа, 50 *мл* ацетона, 6 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 10 *г* K_2CO_3 получают IIб, выход 0,62 *г*, т. пл. 181—182° (из сп.-ацетона). К р-ру 3 *г* Iа в 30 *мл* ацетона быстро прибавляют насыщ. р-р $KMnO_4$ в 1 *л* ацетона, отгоняют ацетон, к остатку прибавляют 100 *мл* воды, 40 *г* дитионита Na и 5 *мл* конц. HCl, пропускают SO_2, экстрагируют 200 *мл* эфира, экстракт обрабатывают р-ром $NaHCO_3$, водн. слой подкисляют и по охлаждении отделяют 7-этил-2,4,4-триметилхроманкарбоновую-2 к-ту (V) выход 0,9 *г*, т. пл. 123° (из петр. эф.). К кипящему р-ру 0,2 *г* V в 20 *мл* 5%-ного р-ра Na_2CO_3 прибавляют избыток $KMnO_4$ и 5 *мл* воды. кипятят 20 мин., по охлаждении р-р обрабатывают SO_2, экстрагируют 20 *мл* $CH_3COOC_2H_5$ и получают 2,4,4-триметилхлорман-дикарбоновую-2,7 к-ту, т. пл. 260—261° (из $CH_3COOC_2H_5$-бзн.). К р-ру 0,5 *г* флавана в бензине или в CH_3OH добавляют 1,2 моля другого компонента, смесь выдерживают при 0° и отделяют комплекс. Получены сле-

Iа — д неуказанные R = H; а R = C_2H_5, R″ = OH; б R = C_2H_5, R″ = OCH_3; в R = R′ = CH_3, R″ = OH; г R′ = CH_3, R″ = OH; д R = CH_3, R″ = OH: IIа R = H, б R = CH_3; IIIа R = C_2H_5, R′ = H; б R = R′ = CH_3

дующие комплексы (указаны флаван, другой компонент, их соотношение и т. пл. комплекса в °С): **Iа**, циклогексиламин (**VI**), 1 : 1, 84—85; **Iа**, хинолин (**VII**), 1 : 1, 69—70; **Iа**, *n*-ON-$C_6H_4N(CH_3)_2$ (**VII**), 1 : 1, 93—94; **Iа**, диоксан, вода, 1 : 1 : 2, 70—72; **IIа**, **VI**, 1 : 1, 127—128; **IIа**, морфолин, 1 : 1, 133—134; **IIа**, бензиламин, 1 : 1, 117—118; **IIа**, *о*-хлоранилин, 1 : 1, 87—89; **IIа**, *n*-хлоранилин, 1 : 1, 122—123; **IIа**, C_5H_5N, 1 : 1, 118—119; **IIа**, 3-метилпиридин, 1 : 1, 105—107; **IIа**, 2,6-диметилпиридин, 1 : 1, 138—140; **IIа**, 2,4,6-триметилпиридин, 1,1, 109—110; **IIа**, **VII**, 1 : 1, 130—132; **IIа**, 2-хлорхинолин, 1 : 1, 107—109; **Iг**, **VIII**, 1 : 1, 100—101; **Iд**, **VIII**, 1 : 1, 116—117. Часть XI см. РЖХим, 1957, 19180. Р. Журин

7954. Получение 3-диалкиламинометил-7-хлор (или 7-метокси)-хромановов. **Чэнь Цзюнь-цзе, Сунь Чан-шэн, Сун Хун-цзян, Чжан Ци-кай** (3-二烴氨基甲基-苯并氧六圜-4-酮類衍生物的製備. 陳俊傑, 孫常晟,宋鴻鏘,張其楷),化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta, chim.sinica, 1956, 22, № 6, 455—459 (кит.; рез. англ.)

Для изыскания эффективного средства против *Schistosomiasis japonica* синтезированы соединения (**I**), родственные по строению мирацилу В. Получены следующие **I** (указаны значения R, R′ и R″ и т. пл. хлоргидрата в °С): CH_3, CH_3, Cl, 149; C_2H_5, C_2H_5, Cl, 130—131; C_4H_9, C_4H_9, Cl, 118; H, $C_6H_5CH_2$, Cl, 179; NRR′ — N-пиперидино, Cl, 152; NRR′ — N-морфолино, Cl, 173—175; CH_3, CH_3, CH_3O, 165—167; C_2H_5, C_2H_5, CH_3O, 118; C_4H_9, C_4H_9, CH_3O, 142; H, $C_6H_5CH_2$, CH_3O, 167; NRR′ — N-пиперидино, CH_3O, 180—181; NRR′ — N-морфолино, CH_3O, 196—197. Водн. р-ры синтезированных **I** оказались нестойкими. Г. Браз

7955. Опыты в ряду 4-оксикумарина. Химия галогенкатионов. **Фрезениус** (Versuche in der 4-Oxycumarin-Reihe. Beitrag zur Chemie des Halogenkations. Fresenius Ph.), Pharmaz. Zentralhalle, 1956, 95, № 12, 471—478 (нем.)

Исследованы продукты бромирования 4-оксикумарина (**I**) в различных условиях. К р-ру 20 *г* **I** в 200—300 *мл* CH_3OH или лед. CH_3COOH при охлаждении прибавляют по каплям 100 *г* Br_2, через 48 час. выливают в воду, отделяют осадок, растворяют его в $CHCl_3$, отгоняют $CHCl_3$ и фракционной кристаллизацией получают 3,6,8-трибром-**I** (**II**), т. пл. 240—242° (из сп.), и 2-окси-3,5-дибром-ω-трибромацетофенон (**III**), т. пл. 125—126° (из лед. CH_3COOH). Кипятят 10 мин. **II** с NaJ в р-ре HCl в CH_3OH, выливают в воду и отделяют 6,8-дибром-**I**, т. пл. > 300° (разл.; из сп.). Кипятят **III** с CH_3OH или спиртом и по охлаждении отделяют метиловый, т. пл. 154°, или этиловый эфир 3,5-дибромсалициловой к-ты, т. пл. 102—103° (из сп.). Растворяют **III** при нагревании в щелочи и при подкислении получают 3,5-дибромсалициловую к-ту (**IV**), т. пл. 224—225° (из водн. сп.). Нагревают р-р **III** в диоксане до кипения и получают **IV**. Р-р **III** в конц. р-ре NH_4OH упаривают и получают амид **IV**, т. пл. 184° (из водн. сп.). Нагревают 15 мин. р-р 5,3 *г* **III** с 11 *г* NaJ в диоксане с HCl и лед. CH_3COOH, выливают в воду и отделяют 3,5-дибромацетофенон (**V**), выход 50%, т. пл. 109—110° (из сп.). Кипятят 1 час р-р 1,5 *г* **V**, 0,4 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 0,5 *г* лед. CH_3COOH в CH_3OH и через несколько дней добавлением воды выделяют оксим **V**, т. пл. 201° (из водн. сп.). Кипятят р-р 5,3 *г* **III** с равным кол-вом Na_2SO_3 в лед. CH_3COOH, нагревают 1 час при ∼ 100°, выливают в воду и получают 2-окси-3,5-дибром-ω-дибромацетофенон, т. пл. 122—123° (из сп.). К р-ру 30 *г* **I** в 300 *мл* диоксана и 100 *мл* лед. CH_3COOH при охлаждении добавляют 150 *г* Br_2 и через 48 час. (∼20°) отделяют 3,*x*-дибром-**I**, выход 5 *г*, т. пл. 227—229° (из сп.). К р-ру 8 *г* **I** в диоксане прибавляют 1/10 объема лед. CH_3COOH и при охлаждении 24 *г* Br_2, оставляют на 10 дней и выливанием в воду выделяют 2-окси-ω-трибромацетофенон, т. пл. 87° (из бзл.-петр. эф.). Бромированием 3-(1′-фенилпропил)-**I** (**VI**) в р-ре $CHCl_3$ получают монобромпроизводное **VI**, т. пл. 130—145° (из бзл.-петр. эф.). Р. Журин

7956. Изучение флаванонолов. III. Реакции 2-окси-2-(3′,4′,5-триметоксибензил)-4,6-диметоксикумаранона (5,7,3′,4,5′-пентаметилэпиампелопсин). **Кубота, Ная, Итикава** (オキシ-2-(3′, 4′, 5′,-トリメトキシベンジル-4, 6- ジメトキシクマラノン, (5, 7, 3′, 4′ 5,-ペンタメチルエピアンペロプチン)の反應について. 久保田尚志, 納谷洋子, 市川信孝), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 4, 648—651 (японск.)

Изучены превращения 2-окси-2-(3′,4′,5′-триметоксибензил)-4,6-диметоксикумаранона (**I**). 1 *г* **I** растворяют в конц. H_2SO_4, смесь выливают в ледяную воду, получают 0,5 *г* 2-(3′,4′,5′-триметоксибензаль)-4,6-диметоксикумаранона, т. пл. 214—214,5° (из сп.). При нагревании 0,3 *г* **I** до 250° в присутствии Pt в азоте проходит дегидратация с одновременой изомеризацией и образуется 3-(3,4′,5′-триметоксибензаль)-4,6 диметоксиизокумаранон (**II**). Строение **II** подтверждено встречным синтезом. 17 *г* 2-окси-4,6-диметоксибензальдегида, 16,7 *г* N-бензоилглицина, 8 *г* CH_3COONa и 58 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают (1 час, ∼100°), получают 5,7-диметокси-3-бензоиламинокумарин (**III**), т. пл. 223—224°; из маточного р-ра после разбавления водой получают 2-фенил-4-(2′-ацетокси-4′,6′-диметоксибензаль)-оксазолон (**IV**), т. пл. 169° (из сп.). Общий выход **III** и **IV** 9,4 *г*. Смесь **III** и **IV** (9,4 *г*) гидролизуют нагреванием (∼100°) с 130 *мл* 10%-ного спирт. KOH до прекращения выделения NH_3, подкисляют HCl, нагревают 30 мин., при ∼ 100° C_6H_6 извлекают 5,7-диметоксиоксокумарин (**V**), выход 23—26%, т. пл. 223—224° (из сп.). К р-ру 1,5 *г* **V** в 20 *мл* 5%-ного NaOH при 0° добавляют 2,7 *мл*

10%-ной H_2O_2, через 11 час. подкисляют разб. HCl, выход 2-окси-4,6-диметоксифенилуксусной к-ты (VI) 75%, т. пл. 142—142,5 (из хлф.). 600 *мг* Na-соли VI, 540 *мг* 3,4,5-триметоксибензальдегида, 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 70 *мг* K_2CO_3 и 0,1 *мл* пиридина нагревают 12 час. при 100°, обрабатывают 2 н. NaOH, нагревают 1 час при ~100°, промывают эфиром, подкисляют, нагревают 30 мин. (~ 100°), получают II, выход 46%. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 77224. Л. Яновская

7957. **Алифатические нитросоединения. XXIII. Реакции производных 5-нитро-1,3-диоксанов. II. Продукты реакции 5-галоидо-5-нитро-1,3-диоксанов с этиловым эфиром алкилмалоновой кислоты. Экштейн** (O nitrozwiązkach alifatycznych. XXIII. Reakcje pochodnych 5-nitro-1,3-dioksanów. II. O produktach reakcji 5-chlorowco-5-nitro-1,3-dioksanów z alkilomalonianem etylu. Eckstein Zygmunt), Roczn. chem., 1956, **30**, № 4, 1151—1161 (польск.; рез. англ.)

При действии ацетона (I) и бензойного (IIа) *n*-хлор- (IIб), *n*-нитро- (IIв), *n*-окси- (IIг) и *n*-метокси- (IIд)-бензальдегидов на 2-бром- (III) или 2-хлор- (IV)-2-нитро-1,3-пропандиол получены соответствующие 5-хлор-5-нитро-2-арилдиоксаны (приведены исходные в-ва и т. пл. в °С): **IIа, IV**, 75—76,5 **IIб, IV**, 89—91; **IIв, IV**, 112—113; **IIг, IV**, 129—130; **IIд, IV**, 80—81,5. 5-бром-5-нитро-2,2-диметил-1,3-диоксан (V), т. пл. 81—83°, получен из III, растворенного в смеси **I** с $CHCl_3$ с добавкой конц. H_2SO_4, при нагревании этой смеси в течение 48 час., отгонкой трехкомпонентного азеотропа в пределе т-р 59—61°. Аналогично из III получен 5-хлор-5-нитро-2,2-диметил-1,3-диоксан, т. пл. 73—74,5°. Исследовались р-ции этилового эфира алкилмалоновой к-ты с V; в результате р-ции получен 5-нитро-2,2-диметил-1,3-диоксан (VI), т. пл. 61—62,5°. В р-ции с 5-бром-5-нитро-2-фенил-1,3-диоксаном (VII) получен 5-нитро-2-фенил-1,3-диоксан (VIII), т. пл. 126—127°. VIII получен также р-цией V с 5-хлор-5-нитро-2-фенил-1,3-диоксаном. Исследовалась р-ция этилового эфира этилмалоновой к-ты с VII; при этом также получен VIII. При р-ции с V получен VI. При р-ции этилового эфира 2-циклогексенилмалоновой к-ты с VII также получен VIII. Установлено, что в УФ-спектре в-ва, полученного действием V, исчезает характерный для нитрогруппы максимум. 5-бром-5-нитро-1,3-диоксаны реагируют с ацетоновым р-ром NaJ, выделяя свободный J, и с р-ром азотнокислого серебра в ацетонитриле, выделяя металлич. Ag. Сообщение XXII см. РЖХим, 1958, 1222. J. Wolf

7958. **Производные дигликолевого альдегида. I. Гидраты. Гарсия-Гонсалес, Лопес-Апарисьо, Ортис-Рисо** (Derivados del aldehido diglicolico. I. Hidratos. García González, López Aparicio F. J., Ortiz Rizo M.), An Real soc. española fís y quím., 1956, **B52**, № 12, 717—722 (исп.; рез. англ.)

Осуществлена ангидризация ряда гетероциклич. соединений, содержащих в цикле несколько гидроксильных групп. Полученные ангидросоединения превращены в соответствующие окислительные производные дигликолевого альдегида путем окисления тетраацетатом свинца (I). Исследована возможность существования гидратов этих альдегидов в циклич. форме (см. также предыдущую работу, An Real soc. española fís y quím, 1948, **B44**, 243). Путем гидролиза была получена 2-(D-арабинотетраоксибутил)-5-этилфуранкарбоновая-4 к-та (II) из ее этилового эфира. Ацетилированное производное последнего, т. пл. 65—67° (из 60% сп.), $[\alpha]^{20}D$ —45,5° (с 1%, сп.). 1 *г* II в 11 *мл* воды нагревали на водяной бане 6 час., затем упарили р-р до четверти первоначального объема, получили 2-(1,4-ангидро-D-арабинотетраоксибутил)-5-этилфуранкарбоновую-4 к-ту (III), выход 0,45 *г*, т. пл. 143—145° (из воды), $[\alpha]^{20}D$ —63,8° (с 1; вода). К суспензии 5 *г* III в 50 *мл* лед. CH_3COOH при охлаждении добавляли I до положительной р-ции на йодкрахмальную бумажку. Затем добавили 100 *мл* воды и осадили свинец 10% H_2SO_4 (~ 20 *мл*). После промывания отфильтрованного осадка водн. р-ры были объединены и упарены в вакууме при 40—45°. Получен гидрат 2-(4-карбокси-5-метилфурил-2)-дигликолевого альдегида (IV), выход 71%, т. пл. 134—140° (из воды). 5 *г* IV в 50 *мл* CH_3OH с 1% HCl кипятили 6 час. После удаления р-рителя в вакууме получен 2-(4-карбометокси-5-метилфурил-2)-метоксиацетальдегидодиметилацеталь, т. кип. 140°/3 *мм*. Р-р 10 *г* этилового эфира 2-(D-арабинотетраоксибутил) - 5 - метилпирролкарбоновой-4 к-ты в 50 *мл* воды и 10 капель CH_3COOH нагревали 6,5 часа на водяной бане. Получен этиловый эфир 2-(1,4-ангидро-D-арабинотетраоксибутил)-5-метилпирролкарбоновой-4 к-ты, выход 0,25 *г*, т. пл. 239—240°. Аналогично IV получены гидрат 2-(4-ацетил-5-метилпиррол-2)-дигликолевого альдегида [из 2-(1,4-ангидро-D-арабинотетраоксибутил)-4-ацетил - 5 - метилпиррола, выход 0,9 *г*, т. пл. 143°] и гидрат 2-(4-ацетил-5-метилфурил-2)-дигликолевого альдегида. Для последнего и IV приведены максимумы и кривые в ИК-спектре, подтверждающие их циклич. строение. Г. Карпов

7959. **Синтезы в области канцерогенных веществ. XV. (Поли)-бенз-9-тиафлуорены и ангидрид тианафтендикарбоновой-4,5 кислоты. Вилпютте, Мартин** (Synthèses dans le domaine des composés cancérogenes. XV. (Poly)-benzo-9-thiafluorènes et anhydride thianaphtène-4,5-dicarboxylique. Wilputte R., Martin R. H.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, **65**, № 9-10, 874—898 (франц.)

В связи с исследованиями канцерогенных соединений синтезирован 9-тиафлуорен (I), 2,3-бенз-9-тиафлуорен (II), 1,2,3,4-(III), 1,2,6,7-(IV), 1,2,7,8-(V), 2,3,5,6-(VI) и 2,3,6,7-(VII)-дибенз-9-тиафлуорены; 1,2,3,4,5,6-(VIII) и 1,2,3,4,6,7-(IX)-трибенз-9-тиафлуорены и 1,2,3,4,5,6,7,8-тетрабенз-9-тиафлуорен (X), а также ангидрид тианафтендикарбоновой-4,5 к-ты (XI). **I—IV, VI, VIII** и **IX** получены конденсацией тиофенола (XIIа), α-(XIIб) или β-(XIIв)-тионафтолов или тиофенантрола-9 (XIIг) с 2-хлорциклогексаноном (XIIIа), 3-хлордекалоном-2 (XIIIб) или 2-хлортетралоном-1 (XIIIв), циклизацией образующихся 2-фенилтиоциклогексанона (XIVа), 3-фенилтиодекалона-2 (XIVб), 2-(9-фенантрилтио)-циклогексанона (XIVв), 3-(α-нафтилтио)-тетралона-2 (XIVг), 3-(β-нафтилтио)-декалона-2 (XIVд), 2-(9-фенантрилтио)-тетралона-1 (XIVе) или 3-(9-фенантрилтио)-декалона-2 (XIVж) нагреванием с P_2O_5 в 1,2,3,4-тетрагидро-9-флуорен (XVа), 1,2,3,4,1′,2′,3′,4′-октагидро-2,3-бенз-9-тиофлуорен (XVб), 5,6,7,8-тетрагидро-1,2,3,4-(XVв), 5,6,7,8,5′,6′,7′,8′-октагидро-1,2,6,7-(XVг) или 1,2,3,4,1′,2′,3′,4′-октагидро-2,3,5,6 (XVд)-дибенз-9-тиафлуорен и 7,8-дигидро-1,2,3,4,5,6-(XVе) или 5,6,7,8,5′,6′,7′,8′-октагидро-1,2,3,4,6,7-(XVж)-3-бенз-9-тиафлуорены и дегидрированием **XVа—ж**, нагреванием с S или Se, причем **XIVв,д,е** циклизованы без выделения. **V** и **X** получены нагреванием 1,1′-динафтил-(XVIа) или 9,9′-дифенантрил-(XVIб)-сульфоксидов с $NaNH_2$ в толуоле, **VII** — восстановлением 2,3,6,7-дибенз-9-тиафлуорендихинона-1,4,5,8 (XVII) Zn-пылью и KOH в аммиачном р-ре (аналогично тиофантрахинон-4,9 восстановлен в тиофантрен, выход 23%, т. пл. 189—190° (из сп.)); **XI**—восстановлением по Клемменсену β-(теноил-2)-пропионовой к-ты (XVIII) в γ-(тиенил-2)-масляную к-ту, т. кип. 160—162°/8 *мм*, этиловый эфир которой (XIX), т. кип. 137—138°/13 *мм*, конденсирован с $(COOC_2H_5)_2$ в присутствии C_2H_5OK в этиловый эфир α-этоксалил-γ-(тиенил-2)-масляной к-ты (XX) и нагреванием XX с P_2O_5 в $C_6H_5NO_2$. Строение **III—X** подтверждено данными их ИК-спектров и превращением при нагревании в спирте со скелетным Ni в соответствующие диарилы. **XVIб** получен перегонкой **XIIг** при доступе воздуха,

после чего образующийся 9,9′-дифенантрилдисульфид, т. пл. 136° (из сп.) нагреванием (12 час., 250°) с порошком Cu превращен в 9,9′-дифенантрилсульфид, т. пл. 190° (из сп.), окисленный CrO_3/CH_3COOH (15 мин., 100°) в **XVIб,** выход 65%, т. пл. 250° (из CH_3COOH). К охлаждаемому р-ру α-$C_{10}H_7MgBr$ (полученному в атмосфере N_2 из 60 *г* α-бромнафталина), 7,2 *г* Mg и 0,3 *л* эфира постепенно добавляют 11 *г* S, разбавляют смесь 0,2 *л* C_6H_6, кипятят 1 час, приливают 150 *мл* воды, затем 0,2 *л* разб. HCl, кипятят 4 часа с 80 *г* Zn и HCl и извлекают эфиром **XIIб**, выход 55%, т. кип. 145,5°/12 *мм*; аналогично получают **XIIв,** выход 65%, т. пл. 79° (из сп.), и **XIIг,** т. пл. 75° (из сп.); ацетат, т. пл. 93° (из сп.). К спирт. р-ру Na-соли **XIIа** (полученному в атмосфере N_2 из 2,2 *г* **XIIа,** 0,46 *г* Na в 30 *мл* спирта) приливают (2 часа, 0°) 2,65 *г* **XIIIа** в 30 *мл* спирта, размешивают 1 час при 0°, нагревают 12 час. при 80° и получают **XIVа,** выход 85%, т. кип. 184°/12 *мм*, 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 163° (из сп.); аналогично из 2,2 *г* **XIIа** и 3,68 *г* **XIIIб** получают **XIVб**, выход 40%. ДНФГ, т. пл. 220° (разл.); из 2,4 *г* **XIIб** и 2,9 *г* **XIIIб** получают **XIVг**, выход 44%, т. кип. 190°/0,01 *мм*; из 3,5 *г* **XIIг** и 3,1 *г* **XIIIб** получают **XIVж**, выход 60%, т. пл. 200° (из сп.). 1 *г* **XIVа** в 50 *мл* ксилола и 0,7 *г* P_2O_5 кипятят 1 час, добавляют 0,7 *г* P_2O_5, кипятят 12 час., фильтруют, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в спирте и выделяют пикрат (ПК) **XVа,** выход 66%, т. пл. 106° (из бзл.); или 1 *г* **XIVа**, 10 *мл* воды и 10 *мл* конц. H_2SO_4 кипятят 7 час. и извлекают эфиром **XVа,** выход 65%; аналогично получают **XVб**, выход 65%, т. кип. 185°/2 *мм*; ПК, т. пл. 160° (разл.); **XVг**, выход 43%, т. пл. 211° (из сп.), комплексное соединение с 2,4,7-тринитрофлуореноном (К), т. пл. 168° (из сп.), и **XVж**, выход 53%, т. пл. 211° (из сп.-бзл.); К, т. пл. 198° (из бзл.); аналогично **XIVв** (из 2,1 *г* **XIIг** и 1,35 *г* **XIIIа**), **XIVд** (из 2,4 *г* **XIIв** и 2,9 *г* **XIIIб**) и **XIVе** (из 4 *г* **XIIа** и 3,8 *г* **XIIIв**) превращают соответственно в **XVв**, выход 65%, т. пл. 162° (из сп.); ПК, т. пл. 175° (из сп.); К, т. пл. 199,5° (из бзл.); **XVд**, т. пл. 114—116° (из сп.); К, т. пл. 139° (из сп.-бзл.) и **XVе**, выход 48%, т. пл. 162° (из сп. бзл.); ПК, т. пл. 188° (из бзл.); К. т. пл. 153—154° (из бзл.). 0,5 *г* **XVа** и 0,5 *г* Se нагревают до 270°, затем повышают т-ру в течение 5 час. до 320—330°, нагревают 10 час. при этой т-ре, продукт извлекают бензолом, хроматографируют на Al_2O_3, возгоняют при 40°/0,001 *мм* и получают **I**, выход 40%, т. пл. 96° (из сп.); ПК, т. пл. 120°; аналогично получают **II**, выход 10%, т. пл. 162° (из сп.); ПК, т. пл. 132° (из сп.); **IV**, выход 40%, т. пл. 317° (из сп.-бзл.); К, т. пл. 231° (из бзл.); **VI**, выход 30%, т. пл. 197° (из сп.); К, т. пл. 154° (из сп.-бзл.), и **IX**, выход 30%, т. пл. 245° (из сп.-бзл.); К, т. пл. 243° (из бзл.). 0,9 *г* **XVв** и 0,22 *г* S или 0,7 *г* **XVе** и 0,15 *г* S нагревают ~ 15 мин. при 220°, затем 1 час при 230—240° и извлекают бензолом **III**, выход 40%, т. пл. 142° (из сп.); ПК, т. пл. 174° (из сп.); К, т. пл. 216° (из бзл.) или **VIII**, выход 70%, т. пл. 196° (из сп.-бзл.); К, т. пл. 215—216° (из бзл.). Р-р 4 *г* **XVIа** в 50 *мл* толуола и 5,8 *г* $NaNH_2$ кипятят 14—16 час., фильтруют, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в C_6H_6, хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают **V**, выход 26%, т. пл. 252—253° (из сп.-бзл.); К, т. пл. 257° (из бзл.); так же из 0,4 *г* **XVIб** в 20 *мл* толуола и 0,4 *г* $NaNH_2$ получают **X**, выход 25%, т. пл. 259—260° (из сп.-бзл.); К, т. пл. 260° (из бзл.). 3,5 *г* **XVII**, 11 *мл* конц. NH_4OH и 9 *г* Zn-пыли кипятят 2 часа, добавляют 1,1 *мл* 50%-ного р-ра KOH и 4 *мл* воды, кипятят 5 час., извлекают бензолом, хроматографируют на Al_2O_3 и получают **VII**, т. пл. 254° (из сп.-бзл.); К, т. пл. 225° (из бзл.). К 28,8 *г* $AlCl_3$ в 250 *мл* жидкой SO_2 добавляют последовательно 9,8 *г* $(CH_2CO)_2O$ и 8 *г* тиофена в 0,1 *л* SO_2, оставляют на 4 часа при 20°, выливают на смесь льда с разб. HCl и получают **XVIII,** выход 72%, т. пл. 116—118°. К взвеси 1,9 *г* К в 40 *мл* эфира добавляют смесь 2,35 *г* спирта и 15 *мл* эфира, оставляют на ночь, приливают эфир. р-р 10,6 *г* $(COOC_2H_5)_2$ и 9,5 *г* **XIX**, кипятят 10 час., оставляют на ночь при 20°, продукт отделяют, растворяют в воде, подкисляют HCl и извлекают эфиром **XX,** выход 5,7 *г*. К 4 *г* P_2O_5 в 5 *мл* $C_6H_5NO_2$ приливают р-р 4,6 *г* **XX** в 5 *мл* $C_6H_5NO_2$, нагревают 15 мин. при 165°, смешивают с ледяной водой, подщелачивают, нагревают 15 мин. при 100°, отгоняют с паром $C_6H_5NO_2$, остаток подкисляют HCl, оставляют на ночь, продукт извлекают эфиром, нагревают (20 мин., 250°) с 0,4 *г* S и извлекают бензолом **XI**, выход 1,1 *г*, т. пл. 172,5—174° (из бзл.). Сообщение XIV см. РЖХим, 1957, 37609.

Д. Витковский

7960. Синтез производных тионафтена. I. Циклизация диэтилацеталей арилтиоацетальдегидов. Банфилд, Дейвис, Эннис, Мидлтон, Портер (The synthesis of thionaphthen derivatives. Part I. The cyclisation of arylthioacetaldehyde diethyl acetals. Banfield J. E., Davies W., Ennis B. C., Middleton S., Porter Q. N.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2603—2608 (англ.)

Показано, что смесь P_2O_5 и H_3PO_4 является наилучшим, хотя и не всегда безотказным, циклизующим средством для диэтилацеталей (ЭА) арилтиоацетальдегидов. Другие реагенты: $ZnCl_2$ в CH_3COOH, спирте или без р-рителя, щавелевая к-та, BF_3 в эфире, H_2SO_4 или *п*-толуолсульфокислота, как показано на примере циклизации ЭА 2-нафтилтиоацетальдегида (**I**), или недействительны, или дают колеблющиеся результаты. $SnCl_4$ в $CHCl_3$ при 20° циклизует **I** или ЭА 3,4-диметоксифенилтиоацетальдегида (**II**) в 4,5-бензо-(**III**) или 5,6-диметокси-(**IV**)-тионафтены с ~ 90 и 26%-ными выходами соответственно; строение **III** подтверждено десульфурированием скелетным Ni в этиленгликоле в 1-этилнафталин; строение **IV** — десульфурированием в в-во, окисляющееся в вератровую к-ту. Продукт циклизации диметилацеталя 1-нафтилтиоацетальдегида (**V**), описанный как нафто-(1′,9′,8′-2,3,4)-тиапиран (см. Tilak, Proc. Indian Acad. Sci., 1951, **33**, A, 71), является в действительности 6,7-бензотионафтеном (**VI**), что доказано встречным синтезом **VI** из 2,3-дигидро-6,7-бензотионафтендиоксида-1,1 (**VII**), восстановленного $LiAlH_4$ в 2,3-дигидро-6,7-бензотионафтен (**VIII**), дегидрированный хлоранилом в **VI.** Окислением **VI** H_2O_2 в CH_3COOH получен его сульфон, выход 23%, т. пл. 179—180° (из CH_3OH). Взаимодействием ЭА хлорацетальдегида (**IX**) с Na-производными соответствующих арилсульфидов синтезированы ЭА *п*-толил-(**X**), *о*-толил-(**XI**), *м*-толил-(**XII**), *п*-метоксифенил-(**XIII**) и 1-нафтил-(**XIV**)-тиоацетальдегидов, **I** и **II**, охарактеризованные в виде *п*-нитрофенилгидразонов (НФГ) соответствующих альдегидов; аналогично из ЭА бромацетальдегида получен *п*-бромфенилтиоацеталь, выход 60%, т. кип. 195—196°/19 *мм;* НФГ, т. пл. 141°. К еще реагирующей смеси 1,4 *г-атома* Na и 0,3 *л* спирта добавляют 1 моль *п*-тиокрезола, приливают при охлаждении 1,4 моля **IX**, оставляют на несколько часов при 0°, затем на 2 дня при 20° или кипятят 6 час., концентрируют, разбавляют водой и извлекают эфиром **X**, выход 53%, т. кип. 170,5—172°/18 *мм*, $n^{24}D$ 1,5155; НФГ, т. пл. 123,5—124,5°. Аналогично получают (указано в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм* и т. пл. в °С соответствующих НФГ): **XI**, 48, 164—166/18, 121—121,5 (из сп.); **XII**, 39, 160—163/17, 125—127; **XIII**, 62, 192—194/19, 107—108; **XIV**, 77, 145—148/0,2, 160—161; **I**, 78, 157—160/0,3, —, и **II**, 70, 170—172/0,4, 129,5—130,5 (из сп.). К 2 *г* **I** в 20 *мл* $CHCl_3$ добавляют при охлаждении 2 *мл* $SnCl_4$, оставляют на 24 часа при 20°, приливают разб. HCl, органич. слой упаривают досуха и извлекают спиртом **III**, выход 92%, т. пл. 111—112°. Смесь 2,6 *г* **II** в 60 *мл* $CHCl_3$ и 2 *г* $SnCl_4$ в 20 *мл* $CHCl_3$ оставляют

за 30 мин. при 20°, разбавляют водой и получают **IV**, выход 23%, т. пл. 100—101°. Циклизуют **XIV** полифосфорной к-той (см. Rabindran и др., Proc. Indian Acad. Sci., 1952, **34 A**, 405) и получают 5-бромтионафтен, выход 49%, т. пл. 47°. К смеси 65 *г* P_2O_5 и 65 *мл* H_3PO_4 (d 1,75) приливают по каплям при 180°/0,5 *мм* 9,9 *г* **V**, нагревают 10 мин., выливают в воду, перегоняют с паром и извлекают эфиром **VI**, выход 35%, т. пл. 25—27°; пикрат, т. пл. 143—144°; комплексное соединение с 2,4,7-тринитрофлуореноном, т. пл. 198—198,5°. 2,8 *г* **VII** восстанавливают 2 *г* $LiAlH_4$ в 0,1 *л* эфира и выделяют **VIII**, выход 1,2 *г*, т. кип. 183—185°/18 *мм;* пикрат, т. пл. 132—132,5° (из сп.). 0,5 *г* **VIII**, 0,8 *г* хлоранила и 15 *мл* ксилола кипятят 7 час., р-р разбавляют C_6H_6, хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают **VI**, выход 51%. Д. В.

7961. **[Письмо редактору]. Шостаковский М. Ф., Сидельковская Ф. П., Зеленская М. Г.,** Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, № 6, 762

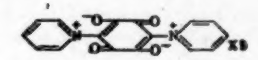
Взаимодействием пирролидона-2 с CH_2O в щел. среде при 80—85° (4—5 час.) получен 1-(метилол)-пирролидон-2 (**I**), выход 85—90%, т. пл. 77—79,5°. Для доказательства строения **I** действием $SOCl_2$ превращен в 1-(хлорметил)-пирролидон-2 (**II**), выход 85%, т. кип. 97—97,5°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,5022, d_4^{20} 1,2381. **II** легко гидролизуется водой с колич. выделением HCl. Г. Браз

7962. **Взаимодействие окисей ацетиленового и винилацетиленового ряда с аммиаком и аминами. Синтез алкил-, винил- и фенилпирролов и пиррилкарбинолов. Первеев Ф. Я., Векшина Е. М., Суренкова Л. Н.,** Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 6, 1526—1535

Присоединением NH_3, $NH_2C_2H_5$ или $NH(C_2H_5)_2$ к окисям ацетиленового ряда $RC{\equiv}CC(CH_3)CH(R')O$ (**Iа—г**, где **а** $R = CH_2{=}CH$, $R' = H$; **б** $CH_2{=}CH$, CH_3; **в** C_6H_5, H; **г** $C_2H_5CH(CH_3)C(OH)(CH_3)$, H) синтезированы полимеризующиеся при хранении и разлагающиеся при перегонке ацетиленовые амино- и этиламиноспирты, $CH_2{=}CHC{\equiv}CC(OH)(CH_3)R^2$ [**IIа—д**, где **а** $R^2 = CH_2NH_2$, **б** $CHNH_2CH_3$, **в** $CH_2NHC_2H_5$; **г** $CH(NHC_2H_5)CH_3$, **д** $CH_2N(C_2H_5)_2$] и $R^3C{\equiv}CC(OH)(CH_3)R^4$ (**IIIа, б**, где **а** $R^3 = C_2H_5CH(CH_3)C(OH)(CH_3)$, $R^4 = CH_2NHC_2H_5$; **б** C_6H_5, CH_2NH_2), причем присоединение NH_3 и аминов, по-видимому, происходит по правилу Красуского; **IIа** гидрирован над скелетным Ni в CH_3OH при 50—55° и 120 *ат* в 1-амино-2-метил-2-оксигексан, характеризованный в виде производного с α-нафтилизоцианатом, т. пл. 115—116° (из бзл.), и полученный также присоединением NH_3 (25 час., 100°) к 2-метилоксидо-1,2-гексану. При длительном нагревании **Iа, г** или 2,5-диметилоксидо-1,2-гексин-3-ола-5 (**IV**) с избытком $NH_2C_2H_5$, или **IIв** с хинолином (**V**) получены соответственно 2-(β-этиламиноэтил)-(**VIа**), 2-(1-окси-1,2-диметиламинобутил)-(**VIб**), 2-оксиизопропил-(**VIв**) и 2-винил-(**VIг**)-N-этил-4-метилпирролы. Пирролы получены также обработкой аминоспиртов водяным паром в присутствии $Ba(OH)_2$; этим путем синтезированы 2-(1-оксиизопропил)-(**VIIа**), 2(1-окси-1-метилпропил)- и 2-фенил-(**VIIб**)-4-метилпирролы. Нагреванием (20 час., 100°) 10 *г* **Iа**, 8 *г* $NH(C_2H_5)_2$ и 0,5 *мл* воды синтезирован N-этил-2-(β-диэтиламиноэтил)-4-метилпиррол. Показано, что **VIг** присоединяет при 100° $NH_2C_2H_5$, превращаясь в N-этил-2-этиламино-1,4-метилпиррол. 0,2 *л* 30%-ного NH_3 и 25 *г* **Iа** перемешивают несколько часов, отгоняют воду, остаток растворяют в эфире, перегоняют и получают **IIа**, выход 69%, т. пл. 44,5—45,5°. Аналогично в течение 8 дней из 0,1 *л* NH_3 и 10 *г* **Iб** получают **IIб**, выход 43%. 10 *г* **Iб**, 5 *г* $NH_2C_2H_5$ и 1 *мл* воды оставляют на 50—60 час. в запаянной трубке при 20°, разгоняют и получают **IIв**, выход 9 *г;* из 7 *г* **Iб**, 5 *г* $NH_2C_2H_5$ и 1 *мл* воды (48 час., 20°) получают **IIг**, выход 7,5 *г;* из 15 *г* **Iа** и 30 *мл* $NH_2C_2H_5$ (46 час., 20°) — **IIд**, выход 10 *г;* из 7 *г* **Iг**, 5 *г* $NH_2C_2H_5$ и 0,5 *мл* воды (24 часа, 20°) — **IIIа**, выход 8 *г*. 7 *г* **Iв**, 40 *мл* 30%-ного NH_3 нагревают 10 час. при 130—140° и отделяют **IIIб**, выход 6 *г*. 10 *г* **Iа**, 10 *г* $NH_2C_2H_5$ и 1 *мл* воды нагревают 8 час. при 100° и перегоняют **VIа**, выход 11 *г*, Hg-производное (Hg-п), т. пл. 75—77° (разл.). Аналогично (22 часа, 100°) получают **VIб**, Hg-п, т. пл. 126—128°; а при 20° (15—17 час.) — **VIв**, Hg-п, т. пл. 50—52°. 6 *г* **IIв** и 1 *г* **V** нагревают 24 часа при 100° и перегоняют **VIг**, выход 4 *г*, Hg-п, т. пл. 58—60°. 150 *мл* 30%-ного NH_3 и 13 *г* **IV** перемешивают 8 час., добавляют 25 *г* $Ba(OH)_2$ и перегоняют с паром при постоянном объеме **VIIа**, выход 7 *г*, Hg-п, т. пл. 90—92° (разл.). **IIIб** перегоняют с паром в присутствии $Ba(OH)_2$ и получают **VIIб**. Л. Щукина

7963. **Хиноны. Часть IX. Бензодипирроколинхиноны. Тилак, Венкитесваран** (Quinone series. Part IX. Benzodipyrrocolinequinones. Tilak B. D., Venkiteswaran M. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C) 15**, № 10, B561—B573 (англ.)

Исследованы р-ции хлоранила (**I**) с избытком ацетоуксусного эфира (**II**), ацетилацетона (**III**) или дибензоилметана (**IV**) и пиридина и образующиеся при этом 5,11-дикарбэтокси-(**V**), 5,11-диацетил-(**VI**) или 5,11-дибензоил-(**VII**)-бензо-(1, 2-b, 4, 5-b')-дипирроколинхиноны-6,12 и 5,7-дикарбэтокси-(**VIII**), 5,7-диацетил-(**IX**) или 5,7-дибензоил-(**X**)-бензо-(1,2-b, 5,4-b')-дипирроколинхиноны-6,12. При р-ции **I**, **II** и пиридина кроме **V** и **VIII** получается растворимый в воде бетаин (**XI**). Если реагируют 1 моль **I**, 1 моль **II** и 2 моля пиридина в спирте, то получается 5-карбэтокси-7,8-дихлорбензо-(1,2-b)-пирроколинхинон-6,9-(**XII**), являющийся, очевидно, промежуточным в р-ции образования **V** и **VIII**,



так как при дополнительной обработке смесью **II** и пиридина он превращается в эти в-ва. При окислении **V** или **VIII** щел. р-ром $KMnO_4$ получается пиколиновая к-та. Строение **V** и **VIII** подтверждено их синтезом из 2,6-дихлор-*n*-бензохинона (**XIII**), **II** и пиридина или из пиридина и 2,5-дихлор-3,6-*бис*-(дикарбэтоксиметил)-*n*-бензохинона (**XIV**), полученного конденсацией **I** с малоновым эфиром (**XV**), или 2,5-дихлор-3,6-дифенокси-*n*-бензохинона (**XVI**) с **XV** в присутствии C_2H_5ONa; кроме того **V** получен конденсацией **XVI** с **II** в присутствии C_2H_5ONa в 2,5-дихлор-3,6-ди-(ацетилкарбэтоксиметил)-*n*-бензохинон (**XVII**) и последующим взаимодействием **XVII** с пиридином. **V** и **VIII** гидролизуются кипящим спирт. р-ром NaOH в разлагающиеся при т-ре >250° дикарбоновые к-ты (**XVIII**) и (**XIX**), этерифицирующиеся $(C_2H_5)_2SO_4$ в **V** и **VIII** и декарбоксилированные соответственно в бензо-(1,2-b, 4,5-b')-(**XX**) и бензо-(1,2-b, 5,4-b')-(**XXI**)-дипирроколинхиноны-6,12. **XVIII** и **XIX** превращены в соответствующие *бис*-анилиды (**XVIIIа** и **XIXа**), идентичные продуктам конденсации **I** с ацетоацетанилидом (**XXII**) и пиридином; нагреванием хлорангидрида **XVIII** с *n*-хлоранилином, β-нафтиламином, дегидротио-*n*-толуидином или бензидином в толуоле в присутствии CH_3COONa синтезированы *бис*-*n*-хлоранилид (**XVIIIб**), *бис*-*n*-нафтанилид (**XVIIIв**), *бис*-дегидротио-*n*-толуидид (**XVIIIг**), кристаллизующиеся из $C_5H_5NO_2$, и соответствующее производное бензидина, которое не растворяется в органич. р-рителях, по-видимому, является полимером и не получено в чистом виде. **XVIIIа—г** и **XIXа** не плавятся до 360°. Строение **VI** доказано синтезом из **I** или **XVI** и **III** в присутствии C_2H_5ONa и обработкой образующегося 2,5-дихлор-3,6-диацетилметил-*n*-бензохинона (**XXIII**) пиридином; строение **IX** — синтезом из *n*-бензохинона (**XXIV**), **III** и пиридина (ср. РЖХим, 1956, 54472): строение **VII** — конденсацией **XVI** и бензоилацетона (**XXV**) в 2,5-дихлор-3,6-*бис*-(бензоилацетилметил)-*n*-

бензохинон (XXVI), образующий с пиридином VII. XVIIIб, в и XIXа являются прочными и хорошими кубовыми красителями для хлопка. К смеси II и 50 *мл* пиридина постепенно добавляют при 50° 4,92 *г* I, кипятят 4 часа, оставляют на 12 час., отделяют V, выход 1,55 *г*, т. пл. 281—282° (из бзл.), фильтрат концентрируют до 15 *мл*, выливают в смесь 25 *г* льда и 20 *мл* HCl, отделяют VIII, выход 0,95 *г*, т. пл. 220—221° (из сп.), и получают XI, выход 1,45 *г*. К 14 *мл* XV в 50 *мл* пиридина добавляют 4,92 *г* I, кипятят 4 часа, оставляют на 12 час. и получают XI, выход 4 *г*. К кипящей смеси 1 моля I, 1 моля II и 25 *мл* абс. спирта постепенно добавляют 2 моля пиридина, кипятят 2 часа и получают XII, выход 1 *г*, т. пл. 165° (из сп.). К взвеси 2,65 *г* XIII в 50 *мл* абс. спирта добавляют 5 *мл* II и 5 *мл* пиридина, кипятят 4 часа, р-р концентрируют, отделяют VIII, выход 0,58 *г*, и из р-ра выделяют V. 0,5 *г* XIV, 20 *мл* спирта и 3 *мл* пиридина кипятят 4 часа, оставляют на 12 час. и получают V, выход 0,35 *г*. К р-ру 0,46 *г* Na в 5 *мл* спирта добавляют 2,6 *г* II, нагревают 15 мин. при 60°, полученную смесь приливают к 3,5 *г* XVI в 10 *мл* спирта, нагревают 20 мин. при 60—70°, нейтрализуют р-ром HCl, оставляют на 12 час. и отделяют XVII, выход 1,5 *г*, т. пл. 126° (из сп.). 0,6 *г* XVII, 20 *мл* абс. спирта и 3 *мл* пиридина кипятят 4 часа и получают V, выход 0,4 *г*. 0,4 *г* XVIII или XIX, 0,04 *г* порошка Cu и 7 *мл* хинолина кипятят 1 час и получают XX, выход 0,3 *г*, т. пл. >360° (из толуола), или XXI, т. пл. >360° (из сп.). 0,4 *г* XVIII или XIX и 5 *мл* $SOCl_2$ кипятят 1 час, отгоняют $SOCl_2$, приливают 20 *мл* толуола и 2 *мл* анилина, кипятят 4 часа и выделяют XVIIIа, выход 0,45 *г* (из трихлорбензола), или XIXа (из ксилола). 14 *г* XXII в 50 *мл* пиридина и 4,92 *г* I кипятят 4 часа, оставляют на 12 час. при 15°, продукт (3 *г*) растворяют в ксилоле, хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают XVIIIа и XIXа. Р-р 0,23 *г* Na в 5 *мл* спирта и 1,5 *мл* III нагревают 15 мин. при 60—70°, вливают в суспензию 1,23 *г* I в 10 *мл* спирта, нагревают 20 мин. при 60—70°, нейтрализуют р-ром HCl и получают XXIII, выход 0,90 *г*, т. пл. 198—199° (из сп.). 0,5 *г* XXIII и 5 *мл* пиридина кипятят 6 час. и получают VI, выход 0,45 *г*, т. пл. > 370° (разл.; из C_6H_5Cl). 10 *мл* II, 15 *мл* пиридина и 4,92 *г* I в 40 *мл* спирта кипятят 4 часа, оставляют на 12 час., продукт (3,75 *г*) хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают VI и IX, т. пл. 363—364° (из *о*-$C_6H_4Cl_2$). 3 *г* XXIV, 5 *мл* III и 15 *мл* пиридина кипятят 2 часа, продукт возгоняют при 325°/0,4 *мм* и получают IX, выход 0,47 *г*. 8 *г* IV в 30 *мл* пиридина и 2,46 *г* I кипятят 4 часа, продукт (2,1 *г*) хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают C_6H_6 VII, т. пл. 309—310°, и X, т. пл. 328—329°. К р-ру C_2H_5ONa (из 0,04 *г* Na в 5 *мл* сп.) добавляют 0,57 *г* XXV, нагревают 15 мин. при 100°, выливают в смесь 0,58 *г* XVI в 5 *мл* спирта, нагревают 15 мин. при 60—70°, нейтрализуют разб. HCl и получают XXVI, выход 0,29 *г*, т. пл. 210—211° (из сп.). 0,2 *г* XXVI и 5 *мл* пиридина кипятят 4 часа и получают VII, выход 0,11 *г*. Часть VIII см. РЖХим, 1957, 77078.

Д. Витковский

7964. Синтез производных 5-метоксииндола. Терентьев А. П., Преображенская М. Н., Докл. АН СССР, 1957, **114**, № 3, 560—563

Нагреванием (15 мин., 180—200°) 5 молей *n*-анизидина с 1 молем замещ. ω-бромацетофенонов, $ArCOCH_2Br$, растворением реакционной смеси в CH_3OH и последующим действием избытком разб. HCl (1 : 4) синтезированы следующие R-5-метоксииндолы (указаны R, выход в % и т. пл. в °С): 2-фенил-(I), 59, 167—167,5 (из CH_3OH); 2-*n*-метоксифенил-(II), 28, 214,5—215,5 (из CCl_4 и CH_3OH); 2-*о*-ксилил-, 24, 146—147 (из бзл.); 2-*n*-бромфенил-, 66, 200—201 (из CCl_4 и CH_3OH); аналогично из соответствующих $ArCOCH_2Cl$ получены R-5-метоксииндолы: 2-*n*-толил-, 59, 185—185,5 (из бзл.); 2-*n*-ксилил-, 23, 174—175 (из CH_3OH); 2-*n*-хлорфенил-, 83, 190,5—191 (из сп.); 2-*n*-дифенил-, 98, 295—298 (из толуола); 2-*n*-ацетаминофенил-, 18, 267,5—269 (из CH_3OH); 2-*n*-оксифенил-, 10, 206—207 (из бзл.); 2-*о*-оксифенил-, 8,5, 162,5—163,5 (из бзл.-изооктана). Показано, что при циклизации (*n*-метоксифенил)-аминометил-(*n*-метоксифенил)-кетона (III), т. пл. 126—127° (из сп.) (полученного с 88%-ным выходом р-цией 9,16 *г* *n*-$CH_3OC_6H_4COCH_2Br$ и 9,84 *г* *n*-анизидина в 30 *мл* сп.), $ZnCl_2$ в мягких условиях образуется 3-(*n*-метоксифенил)-5-метоксииндол (IV). 5 *г* I и 10 *г* $ZnCl_2$ в 20 *мл* абс. спирта кипятят 7 час., смесь выливают в 150 *мл* HCl (1 : 4) и отделяют II, выход 23%, т. пл. 151,5—152° (из CH_3OH). Приведены кривые УФ-спектров I—IV и $\gamma_{макс}$ всех синтезированных 5-метоксииндолов.

Л. Щукина

7965. Получение нитропроизводных карбазола по Грэбе—Ульману. Старкова, Выстрчил, Старка (Příprava nitroderivátů karbazolu Graebeovou-Ullmannovou synthesou. Stárková Běla, Vystrčil Alois, Stárka Luboš), Chem. listy, 1957, **51**, № 3, 536—538 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 3, 1019—1022 (нем.; рез. русск.)

Описана модификация синтеза производных карбазола по Грэбе — Ульману с применением *м*-$(O_2N)_2C_6H_4$ (I) в качестве реакционной среды. Метод подходит для синтеза нитрокарбазолов, но он не применим для получения метоксикарбазолов. Метоксифенилбензтриазолы при этих условиях не реагируют. 1-(2′,4′-динитрофенил)-бензтриазол (II) в I (270—290°, 1 час и извлечение C_6H_6) дает 1,3-динитрокарбазол, т. пл. 263° (из ксилола); выход зависит от отношения II к I (в *г*): 1 : 10 — 9,8%; 1 : 1—15,2%; 1 : 0,4—41,3%; N-бензоилпроизводное, т. пл. 249—250° (из CH_3COOH); N-ацетилпроизводное, т. пл. 198° (из сп.). Конденсацией 5 *г* бензтриазола и 6,6 *г* 1-хлор-2-нитробензола в присутствии CH_3COONa (200—210°, 11 час.) получают 1-(2′-нитрофенил)-бензтриазол, выход 39%, т. пл. 115° (из сп.), который (0,8 *г*) при нагревании с 1 *г* I (300°, 1 час) дал 1-нитрокарбазол, т. пл. 187° (из сп.). В дальнейшем полученные бензтриазолы не удалось описанным методом перевести в соответствующие карбазолы. Из 2,5 *г* 2-амино-2′-метоксидифениламина в 2 *мл* конц. H_2SO_4 и 0,8 *г* $NaNO_2$ в 50 *мл* CH_3COOH при 0° синтезирован 1-(2′-метоксифенил)-бензтриазол, выход 79%, т. пл. 75,5° (из эф.). Аналогично получают 1-(4′-метоксифенил)-бензтриазол, выход 85%, т. пл. 96,5° (из сп.). Восстановлением 1,425 *г* II в 25 *мл* лед. CH_3COOH над Pt (из PtO_2) при 40° получают 1-(2′,4′-диаминофенил)-бензтриазол, выход 89%, т. пл. 175—176° (вода); диацетилпроизводное, т. пл. 298°.

J. Kučera

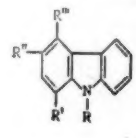
7966. Реакция Фриделя — Крафтса в ряду карбазола. Часть V. Брук, Плант (The Friedel — Crafts reaction in the carbazole series. Part V. Brooke D. G., Plant S. G. P.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2212—2214 (англ.)

Реакцией Фриделя — Крафтса получены следующие производные карбазола (I): 2,6-дибензоил-I (II) и 2-ацетил-6-бензоил-I (III) действием C_6H_5COCl (IV) на 2-бензоил-I (V) и 2-ацетил-I (VI) соответственно, а также 6-ацетил-2-бензоил-I (VII) (с примесью 6,9-диацетил-2-бензоил-I (VIII)) и 2,6,9-триацетил-I (IX) соответственно при применении вместо IV CH_3COCl (X). При гидролизе отщепляется ацетильная группа в положении 9: из IX получен 2,6-диацетил-I (XI), из VIII получен VII. Метилирование II приводит к 9-метил-II (XII), идентичному с в-вом, полученным по Фриделю — Крафтсу из 2-бензоил-9-метил-I (XIII) и IV. II и VII получены также изомеризацией 2,9-дибензоил-I (XIV) и соответственно 9-ацетил-2-бензоил-I (XV). Применить р-цию Фриделя — Крафтса к 3,9-диацетил-I

не удалось. Сплавлением II и III с KOH получена карбазолдикарбоновая-2,6 к-та (**XVI**). Попытки подтвердить строение II и III их синтезом не удались: 3′,5-дибензоил-1-фенилбензтриазол, т. пл. 158° (из CH_3COOH), полученный конденсацией 4-Br-3-$NO_2C_6H_3COC_6H_5$ (**XVII**) с 3-$NH_2C_6H_4COC_6H_5$ (4 часа, 150°, K_2CO_3) с последующим восстановлением ($Na_2S_2O_4$) промежуточного 3′,4-дибензоил-2-нитродифениламина [т. пл. 128° (из сп.)] в соответствующее 2-аминопроизводное [т. пл. 150° (из сп.)] и обработкой последнего в лед. CH_3COOH-$NaNO_2$, не дал ожидаемого **II** при пиролизе. Не удалось осуществить восстановление в соответствующий амин и 3′-ацетил-4-бензоил-2-нитродифениламин, т. пл. 140° (из сп.), полученного конденсацией (2 часа, 150°) **XVII** с 3-$NH_2C_6H_4COCH_3$ при попытке синтеза **II** по той же схеме. 3,8 *г* **V**, 1,4 *мл* **IV**, 2 *г* $AlCl_3$ и 25 *мл* CS_2 кипятят 1 час, отгоняют CS_2, обрабатывают разб. HCl и выделяют 1,2 *г* **II**, т. пл. 218° [из циклогексанона (**XVIII**)]; кипячением (несколько минут) 0,5 *г* **II** с $(CH_3CO)_2O$ (3 *мл*) и H_2SO_4 (1 капля) с последующим добавлением воды получено 0,5 *г* 9-ацетил-**II**, т. пл. 184 (из CH_3COOH). Р-р 0,5 *г* **II** в 15 *мл* ацетона встряхивают с 0,15 *г* KOH в 0,1 *мл* воды и 0,25 *г* **IV**, водой осаждают 0,5 *г* 2,6,9-трибензоил-**I**, т. пл. 195° (из сп.). 0,5 *г* **II** в 10 *мл* ацетона встряхивают с 0,5 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 0,5 *г* KOH в 0,25 *мл* воды, водой осаждают 0,3 *г* **XII**, т. пл. 140° (из CH_3COOH). Аналогично из 1,65 *г* **V** и 2 *г* $(CH_3)_2SO_4$ получено 1,35 *г* **XIII**, т. пл. 117° (из сп.). 5 *г* **XIV** в 40 *мл* $C_6H_5NO_2$ нагревают 120° 15 мин. с 4 *г* $AlCl_3$ и выделяют **II**. 4,9 *г* **V** в 50 *мл* CS_2 кипятят 1 час с 2,8 *мл* CH_3COBr и 5 *г* $AlCl_3$, отгоняют CS_2, обрабатывают разб. HCl, осадок кипятят 2 часа со спирт. KOH и водой выделяют 1,3 *г* **VII**, т. пл. 211° (из CH_3COOH). **XV** превращен в **VII** аналогично изомеризации **XIV** в **II**. 9-бензоил-**VII**, т. пл. 160° (из сп.), и 9-метил-**VII**, т. пл. 168° (из CH_3COOH), получены обычным путем из **VII**. Из 2 *г* **VI** в CS_2 и 2,4 *мл* **IV** (кипячение 30 мин.) аналогично **II** получают 1,4 *г* **III**, т. пл. 253° (из **XVIII**); из 0,2 *г* **III**, 3 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COOK аналогично 9-ацетил-**II** получено 0,1 *г* 9-ацетил-**III**, т. пл. 173° (из сп.). Из **III** получены 9-бензоил-**III**, т. пл. 198° (из сп.), и 9-метил-**III**, т. пл. 155° (из CH_3COOH). При обработке 2,25 *г* **VI** 8 *мл* **X** (в условиях аналогичных получению **VII** из **V** и CH_3COBr) выделено 1,5 *г* **IX**, т. пл. 176° (из **XVIII**), из которого кипячением с KOH получен **XI**, т. пл. 217° (из CH_3COOH). Из **XI** аналогично вышеописанным способом получены 9-бензоил-**XI**, т. пл. 180° (из CH_3COOH), и 9-метил-**XI**, т. пл. 180° (из сп.). 1 *г* **II** нагревают с 10 *г* KOH и 1 *мл* воды, растворяют в воде, отфильтровывают, фильтрат подкисляют конц. HCl и выделяют 0,45 *г* **XVI**, т. пл. 384° (разл.); диэтиловый эфир **XVI**, т. пл. 176°. Часть IV см. РЖХим, 1955, 26202. Г. Крюкова

7967. **Опыты по получению индолкарбазолов. Часть IX. Получение 9-метилиндоло-(2′,3′-1,2)-карбазола. Брантон, Дрейсон, Плант, Томлинсон** (Experiments on the preparation of indolocarbazoles. Part IX. The preparation of 9-methylindolo (2′; 3′—1:2) carbazole. Brunton R. J., Drayson F. K., Plant S. G. P., Tomlinson Muriel L.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4783—4785 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (см. часть VIII, РЖХим, 1957, 15371) изучены некоторые р-ции аминотетрагидрокарбазолов (**Ia—ж**). Конденсацией **Ia** с 2-оксициклогексаноном (**II**) получен 5,6,7,8,4′,5′,6′,7′-октагидро-9-метилиндоло-(2′,3′-1,2)-карбазол (**III**), который дегидрирован до 9-метилиндоло-(2′,3′-1,2)-карбазола (**IV**). Конденсацией **II** с **Iб** получен 1,2,3,4-тетрагидро-9-метил-6-(2-оксоциклогексиламино)-карбазол (**V**). Из **Ia, в, г, д** и $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ (**VI**) получены этиловые эфиры соответствующих β-(1,2,3,4-тетрагидрокарбазолиламино)-кротоновых к-т (**VIIa—г**). Гидратацией **VIIa** получен 5,6,7,8-тетрагидро-4′-окси-9,6′-диметилпиридино-(2′,3′-1,2)-карбазол (**VIII**). Восстановлением нитротетрагидрокарбазолов скелетным Ni и $(NH_2)_2$ получены



Ia — ж неуказанные R = H; **а** R = CH_3, R′ = NH_2; **б** R = CH_3, R″ = NH_2; **в** R′ = NH_2; **г** R″ = NH_2; **д** R′ = Cl, R‴ = NH_2; **е** R = $COCH_3$, R″ = NH_2; **ж** R = C_2H_5, R″ = NH

Ia — ж. Нагревают 5 мин. при 150° 0,25 *г* **Ia**, 0,15 *г* **II** и небольшое кол-во $C_6H_5NH_2 \cdot HBr$ и получают **III**, выход 0,1 *г*, т. пл. 231° (из CH_3COOH). Нагревают 0,5 *г* **III** с 0,25 *г* Pd-черни (10% Pd) в токе CO_2 при 250—300° и получают **IV**, выход 0,1 *г*, т. пл. 243—244° (из сп.), т-ра сублимации 210°/0,1 *мм*. Нагревают 5 мин. при 125° **Iб** и **II** (1 : 1) и получают **V**, т. пл. 133° (из сп.). К смеси 1,0 *г* **Ia** с небольшим кол-вом **VI** прибавляют по каплям HCl (к-ту) и через 16 час. получают **VIIa**, выход 1,1 *г*, т. пл. 135—136° (из сп.). Аналогично из **Iв** получают **VIIб**, выход 0,8 *г*, т. пл. 133—134° (из сп.); из **Iг** получают **VIIв**, выход 0,8 *г*, т. пл. 140—141° (из сп.) и из **Iд** получают **VIIг**, выход 1,2 *г*, т. пл. 149—150° (из сп.). Кипятят 10 мин. смесь 1,1 *г* **VIIa** и 15 *г* дифенила, экстрагируют NaOH, экстракт подкисляют и получают **VIII**, выход 0,2 *г*, т. пл. 256—258° (разл.: из водн. сп.). К кипящему р-ру 5 *г* 1,2,3,4-тетрагидро-8-нитрокарбазола (**IX**) и 7 *г* KOH в 100 *мл* ацетона прибавляют в течение 1 часа 7 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, кипятят 1 час и добавлением воды выделяют 1,2,3,4-тетрагидро-9-метил-8-нитрокарбазол, выход 4,5 *г*, т. пл. 106°. Аналогично из 10 *г* 1,2,3,4-тетрагидро-6-нитрокарбазола получают 9-метил- (выход 9 *г*, т. пл. 183°) и 9-этилтетрагидро-6-нитрокарбазол, выход 7,2 *г*, т. пл. 136° (из CH_3COOH). К смеси 5 *г* **IX** и 2—3 *г* скелетного Ni в 250 *мл* CH_3OH при кипении в течение ~30 мин. прибавляют по каплям 60%-ный р-р $(NH_2)_2$ (50 *мл*) в 100 *мл* CH_3OH до обесцвечивания р-ра, фильтруют, р-р концентрируют и добавлением воды выделяют **Iв**, выход 2,5 *г*, т. пл. 162° (из бзл.); 8,9-диацетат, т. пл. 201—202° (из сп.). Аналогично **Iв** из 5 *г* соответствующих нитрокарбазолов получают следующие **I** (указано в-во, выход в *г*, т. пл. в °C): **Iг**, 3,6, 151—152 (из петр. эф.); **Ia**, 2,9, 116 (из бзл.); **Iб**, 2,4, 97—98 (из петр. эф.); **Iд**, 3,8, 160 (разл.; из сп.); **Ie**, 1,6, 138 (из петр. эф.); ацетат **Iж**, —, 183—184 (из бзл.). Р. Журин

7968. **Пиридилэтилирование индола и родственные реакции. Грей, Арчер** (The pyridylethylation of indole and related reactions. Gray Allan P., Archer Wesley L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 13, 3554—3559 (англ.)

При действии на индол (**I**) или 1-замещ. **I** 2-винил- (**II**) или 4-винилпиридина (**III**) в кипящей лед. CH_3COOH гладко образуются 2- или соответственно 4-[β-(1-R-индолил-3)-этил]-пиридины (**IV** и **V**), причем замещ. **I** реагируют более вяло. В спирте в присутствии C_2H_5ONa **I** дает с **III** 4-[β-(индолил-1)-этил]-пиридин (**VI**). Инден (**VII**) в присутствии C_2H_5ONa или $NaNH_2$ образует с **II** и **III** продукты присоединения, которым предположительно приписано строение 3-замещ. производных **VII**. Конденсацией **I** и 1-метил-**I** (**Ia**) с пиридинальдегидами получены соответствующие X-[ди-(1-R-индолил-3)]-метилпиридины (**VIII**), оказавшиеся нестойкими соединениями, быстро окисляющимися на воздухе. Фенилгидразоны 3-ацетилпиридина (**IX**) и 4-ацетилпиридина (**X**) удалось циклизовать по Фишеру только путем нагревания с полифосфорной к-той. Каталитич. гидрирование бромметилатов **IV** и **V** приводит к соответствующим замещ. 1-метилпиперидинам (**XI**). 0,25 моля **III** и 0,2 моля **I** кипятят 3 часа в 100 *мл* лед. CH_3COOH, р-р упаривают

в вакууме и слегка подщелачивают остаток; выход **V** (R = H) (**Va**) 69%, т. пл. 149—151° (из водн. *изо*-C_3H_7); хлоргидрат, т. пл. 260—262°; бромметилат, т. пл. 211—213°. К 15 молям **Ia** (полученного действием $(CH_3)_2SO_4$ на **I** в толуоле в присутствии $NaNH_2$, выход 80—85%, т. кип. 114—115°/14 *мм*, $n^{25}D$ 1,6038) в 4,5 *л* кипящей лед. CH_3COOH прибавляют 15 молей **III**, кипятят 22 часа, упаривают в вакууме, остаток растворяют в разб. HCl, фильтруют и к фильтрату приливают конц. HCl. Из выделившегося хлоргидрата **V** (R = CH_3), т. пл. 152—153°, действием NH_4OH получают основание, выход 73%, т. пл. 96—98° (из водн. ацетона). **IV** (R = CH_3), полученный аналогично, после упаривания реакционной смеси и извлечения остатка разб. HCl выделяют прибавлением щелочи и разгоняют, выход 49%, т. кип. 170—185°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,6140. Сходным образом синтезируют (указаны соединения, т-ра плавления основания и хлоргидрата в °C): **V** (R = $C_6H_5CH_2$) (из 1-бензил-**I**, т. кип. 145—147°/0,3 *мм*, т. пл. 43°) — (т. кип. 220—230°/0,3 *мм*), 199—200; **IV** (R = H), 118—120, 157—159 (бромметилат, т. пл. 226—227°); 5-этил-**IV** (R = H), 112—113, 164,5—165,5; 5-этил-**IV** (R = CH_3) — (т. кип. 175—185°/0,4 *мм*, $n^{25}D$ 1,5957). К р-ру C_2H_5ONa (из 0,5 *г* Na и 50 *мл* абс. спирта), содержащему 0,5 *г* $CuSO_4$ прибавляют 0,25 моля **I** и 0,5 моля **III**, нагревают 4 часа в трубке при 140—150° (т-ра бани), фильтруют и упаривают в вакууме. Остаток растворяют в эфире, извлекают к-той и после подщелачивания кислотной вытяжки получают **VI**, выход 57%, т. кип. 160—165°/0,1 *мм*, т. пл. 41—45°; хлоргидрат, т. пл. 206—208°; судя по данным ИК-спектра, **VI** содержит примесь **Va**. 0,43 моля свежеперегнанного **VII** и р-р C_2H_5ONa (из 1 *г* Na и 5 *мл* абс. спирта) нагревают до 80°, приливают по каплям 0,22 моля **III**, перемешивают 5 час. при 80°, извлекают дихлорэтаном и вытяжку разгоняют; из фракции с т. кип. 145—170°/0,3 *мм* выкристаллизовывается 4-[β-(инденил-3)-этил]-пиридин, выход 34%, т. пл. 96—97° (из техн. гексана); пикрат, т. пл. 176° (разл.; из сп.); бромметилат, т. пл. 210—212° (разл.; из сп.). 1 моль **VII** и 2 *г* $NaNH_2$ в 300 *мл* безводн. толуола нагревают до кипения, прибавляют по каплям 0,5 моля **II** в 50 *мл* безводн. толуола, кипятят 5 час. и р-р разгоняют; выход 2-[β-(инденил-3)-этил]-пиридина 30%, т. кип. 145—155°/0,4 *мм*, $n^{25}D$ 1,5987; хлоргидрат, т. пл. 148—150° (разл.; из сп.-эф.). К смеси 36 *г* P_2O_5 и 20 *г* 85%-ной H_3PO_4 прибавляют 30,8 *г* **IX** с т. пл. 139—141°, постепенно нагревают до 125—130° и прекращают нагревание. В этот момент начинается энергичная р-ция и т-ра поднимается > 230°. По окончании бурной р-ции и охлаждении до ~ 90° разбавляют водой, промывают этилацетатом, подщелачивают р-ром Na_2CO_3 и извлекают $CHCl_3$ 3-(индолил-2)-пиридин (**XII**), выход 55% (неочищ.), т. пл. 173—175° (из сп. + вода); хлоргидрат, т. пл. 259—261° (разл.; из CH_3OH-эф.); йодметилат, т. пл. 248—250° (разл.; из CH_3OH-этилацетата); бромметилат, т. пл. 266—268° (разл.; из CH_3OH-эф.). Аналогично **XII** синтезируют 4-(индолил-2)-пиридин (**XIII**). В этом случае бурная р-ция начинается при 115—120°; после подщелачивания **XIII** извлекают горячим спиртом, выход 65%, т. пл. 208—209° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. > 285° (из CH_3OH-эф.); йодметилат, т. пл. 260° (разл.; из CH_3OH-этилацетата); бромметилат, т. пл. 272—274° (разл.; из CH_3OH-эф.). 25 ммолей бромметилата **Va** гидрируют в 100 *мл* CH_3OH над 0,5 *г* Pt (из PtO_2) при ~ 3 *ат*, выделяют из фильтрата 4-(индолил-3)-этил-**XI**, выход 69%, т. пл. 171—173° (из водн. сп.); хлоргидрат, т. пл. 206—208°. Аналогично синтезируют следующие **XI** (указаны заместители, т-ра плавления основания и хлоргидрата в °C): 4-(1-метилиндолил-3)-этил, 158—160, 143—145; 2-(индолил-3)-этил, 137—138, 170—173; 2-(1-метилиндолил-3)-этил, — (т. кип. 165—167°/0,5 *мм*), 187—188; 3-(индолил-2) (выход из бромметилата **XII** 56%), 118—120 (из водн. сп. и из бзл.-технич. гексана), 204—206 (разл.; из сп.-эф.); 4-(индолил-2)- (выход из бромметилата **XIII** 67%), 183—187 (из сп.), 259—260 (разл.; из водн. CH_3OH-ацетона). К р-ру 0,3 моля 4-пиридинальдегида в 150 *мл* лед. CH_3COOH, охлажд. льдом, прибавляют 0,6 моля **I**, дают т-ре подняться до ~ 20°, после окончания умеренно экзотермич. р-ции реакц. смесь оставляют на 18 час., прибавляют разб. HCl и из выделившегося хлоргидрата **VIII** (X = 4, R = H), т. пл. 204—205° (разл.; из сп.-эф.), получают свободное основание, выход 75%, т. пл. 152—155° (разл.; из бзл.-сп.-технич. гексана); бромметилат, т. пл. 239—240°. Аналогично получают следующие **VIII** (указано значение X, R, т-ра плавления основания и хлоргидрата в °C (разл.)): 4, CH_3 (выход 54%), 186—188 (из бзл.-технич. гексана), 224—225; 3, H, 162—163, 214—215; 2, H, 208—210, 218—220. Отмечено, что при взаимодействии **I** с C_6H_5CHO или *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CHO$ и $(CH_3)_2NH$ в водн. CH_3COOH при ~ 20° в качестве единственного продукта р-ции получены с хорошим выходом соответственно фенилдииндолилметан и *n*-диметиламинофенилдииндолилметан.

Г. Браз

7969. Синтез некоторых эфиров алкилкарбаминовой кислоты, обладающих фармакологической активностью. Рост (The synthesis of some alkylcarbamic acid esters which possess pharmacological activity. Rost William J.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, **46**, № 5, 290—292 (англ.)

Синтезированы диалкиламиналкиловые эфиры пиперидинкарбоновой-1 к-ты $C_5H_{10}NCOO(CH_2)_nN(R)_2$ (**I**, **II** — к-та) и исследовано влияние спиртового остатка на активность **I**. В 100 *мл* безводн. толуола (**III**) при охлаждении льдом пропускают фосген до привеса 21 *г*, прибавляют по каплям р-р 0,16 моля пиперидина и 0,18 моля NC_5H_5 в 100 *мл* **III**, оставляют на ~18 час., фильтруют и фильтрат разгоняют, выход хлорангидрида **II** 85%, т. кип. 104—105°/10 *мм*. 0,15 моля $(C_2H_5)_2$-$NCH_2CH_2CH_2OH$ и 0,1 *г-атома* Na кипятят в 15 *мл* **III**, пока не прореагирует Na, приливают р-р 0,1 моля хлорангидрида **II** в 150 *мл* **III**, кипятят 1 час, фильтруют и разгоняют фильтрат. Выход **I** (*n* = 3, R = C_2H_5) 80%, т. кип. 108—110°/0,2 *мм*; хлоргидрат получен пропусканием HCl (газа) в эфирный р-р основания, т. пл. 128—129° (из ацетона). Аналогично синтезированы следующие **I** (указано значение *n*, R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, т. пл. в °C хлоргидрата и р-ритель для кристаллизации хлоргидрата): 2, C_2H_5, 85, 122—124/3, 116—117, ацетон; 2, *н*-C_4H_9, 59, 160—162/2, 95—96, C_6H_6; 3, C_2H_5, 54, 130—132/4, 131—132, ацетон; 3, *н*-C_3H_7, 61, 150—156/4, 115—116, ацетон-эфир. Хлоргидраты полученных **I** растворимы в C_6H_6. По предварительным данным **I** проявили наибольшую активность как местноанестезирующие средства и как в-ва, угнетающие центральную нервную систему. Активность **I** не возрастает с ростом числа атомов C в боковой цепи. Г. Браз

7970. Нитрование 2-хлор-4-аминопиридина. Талик, Плажек (O nitrowaniu 2-chloro-4-aminopirydyny. Talik Zofia, Płażek Edwin), Roszn. chem., 1956, **30**, № 4, 1139—1149 (польск.; рез. нем.)

2-хлор-4-аминопиридин легко нитруется нитрующей смесью с образованием 2-хлор-4-нитраминопиридина (**I**), который при нагревании с конц. H_2SO_4 перегруппировывается в смесь двух изомерных соединений 2-хлор-3-нитро-4-аминопиридина (**II**) и 2-хлор-4-амино-5-нитропиридина (**III**). Строение обоих изомеров определено однозначно. **II**, подвергнутый амонолизу, дает 2,4-диамино-3-нитропиридин (**IV**), а **III** — при тех же условиях — 2,4-диамино-5-нитропиридин (**V**). **II** легко восстанавливаются Fe или Zn в CH_3COOH или же $SnCl_2$ в HCl до 2-хлор-3,4-диаминопиридина (**VI**), который

связывается с фенантренхиноном и дает продукт орто-конденсации (VII); VI при действии HNO_2 образует 2-хлор-3,4-пиридинтриазол (VIII). III восстанавливается только $SnCl_2$, образуя 2-хлор-4,5-диаминопиридин (IX) и продукт с двумя атомами Cl в молекуле, по всей вероятности, 2,6-дихлор-3,4-диаминопиридин (X). IX образует с фенантренхиноном продукт орто-конденсации (XI), а при действии HNO_2 — 2-хлор-4,5-пиридинтриазол (XII). При этом оказалось, что соединение, полученное Бремером (Liebigs Ann. Chem., 1935, **518**, 274) и названное XII, в действительности является VIII. Установлено, что соединение, полученное Бремером из 3-нитро-4-аминопиридина при действии $SnCl_2$, является не **IX**, а **VI**. Сомнительно строение нескольких других описанных в литературе производных 3,4-диаминопиридина. К р-ру 12 *г* 2-хлор-4-аминопиридина в 60 *мл* конц. H_2SO_4 при т-ре 0° добавляют 24 *мл* дымящей HNO_3, через 1 час (~20°) выливают на 250 *г* льда и нейтрализуют до pH 3 NH_4OH; выход I 83%, т. разл. 148°. 14 *г* I и 122 *мл* конц. H_2SO_4 нагревают (~100°, 20 мин.), выливают на 300 *г* льда и нейтрализуют NH_3, получают 13 *г* осадка, 10 *г* этого продукта и 500 *мл* C_6H_6 нагревают до кипения, при охлаждении получают II, выход неочищ. 8 *г*, т. пл. 205—207° (из сп.). Маточный р-р выпаривают досуха, получая 2 *г* **III**, т. пл. 155—156° (из 50%-ного сп.). 1 *г* **II** и 50 *мл* CH_3OH насыщ. при 0° NH_3, нагревают в автоклаве (100°, 10 час.), выпаривают и получают **IV**, выход 90%, т. пл. 212°. Аналогично из **III** (130°, 18 час.) получают **V**, выход 51%, т. пл. 166—168°. 1 *г* **II** в 30 *мл* лед. CH_3COOH нагревают, добавляя порциями 2 *г* Fe, затем несколько капель насыщ. $HgCl_2$ и 1 *г* Zn, отгоняют в вакууме CH_3COOH, добавляют воду, избытком 50%-ного KOH и эфиром выделяют **VI**, выход 85,3%, т. пл. 155° (из воды). 2 *г* **II** добавляют порциями к р-ру 16 *г* $SnCl_2$ в 50 *мл* конц. HCl, нагревают 30 мин. и через 24 часа осадок отделяют, растворяют в воде и VI осаждают 50%-ным KOH, выход 83,3%. 1 *г* **VI** в 10 *мл* спирта и р-р 1,4 *г* фенантренхинона в 20 *мл* лед. CH_3COOH (нагревание несколько минут) дают VII, т. пл. 250—252° (из бзл.). 0,8 *г* **VI** в 25 *мл* воды и 1 *мл* H_2SO_4 охлаждают до 0° и добавляют 0,7 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды, через 30 мин. отделяют **VIII**, выход 84,5%, т. разл. > 300°. Из 1 *г* **III** и 8 *г* $SnCl_2$ в 25 *мл* HCl (нагревание 30 мин.) и из осадка выделяют KOH 0,2 *г* **IX**, т. пл. 145° (из воды с углем); р-р после отделения осадка обрабатывают избытком 50%-ного KOH и экстрагируют эфиром **X**, выход 0,7 *г*, т. пл. 181—183° (из воды). Из **IX** аналогично **VII** получают XI, т. пл. 225—227° (из бзл.). 0,5 *г* **IX** в 50 *мл* воды и 0,5 *мл* H_2SO_4 охлаждают до 0° и добавляют 0,5 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды, оставляют (~20°, 30 мин. и 0°, 30 мин.) и получают **XII**, выход 83,3%, т. пл. 220° (из воды).

W. Lewenstein

7971. **Каталитическое гидрирование N-арилзамещенных солей пиридина. Григорьева Н. Е., Оганесьян А. Б., Мыш И. А.** Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 6, 1565—1569

Гидрированием хлорарилатов пиридина, полученных циклизацией пиридиновых красителей (см. Zincke Th., Liebigs Ann., Chem., 1904, **333**, 329) над Pt (из PtO_2) в CH_3OH синтезированы с 55—85%-ными выходами хлоргидраты (указаны их т. пл. в °С (из сп.-эф.) и т. пл. в °С пикратов соответствующих оснований (из воды или водн. сп.)): N-фенил- (202, 129—130), N-*п*-толил- (200—201, 171), N-*п*-метоксифенил- (186—187, 176—177), N-*п*-карбэтоксифенил- (173—174, 148), N-*п*-аминофенил-(199—200, 132) и N-*п*-аминобифенил-(не очищ.)-пиперидинов. N-*п*-аминобифенилпиперидин, т. пл. 112° (из водн. сп.), выделен из соли, полученной при гидрировании продукта разложения пиридинового красителя, производного бензидина.

Л. Щукина

7972. **Соли хинидина и пиридинкарбоновых кислот. Шён** (Salts of quinidine with pyridinecarboxylic acids. Schoen Karl), Arch. Biochem. and Biophys., 1957, **69**, July, 81—84 (англ.)

Хинидин образует с никотиновой или изоникотиновой к-тами устойчивые, хорошо растворимые в воде (45—38%) и обычных органич. р-рителях соли, т. пл. 66—69° (из сп.-гексана), $[\alpha]D$ +139,1°, и т. пл. (при очень медленном нагревании) 162—165° (из сп.-гексана), $[\alpha]$ D +138,3°, соответственно, пригодные для хранения в ампулах и парентерального введения. Менее растворимые соли хинидина дают к-ты (указаны к-та, т. пл. в °С и растворимость в воде в %) пиколиновая 70—72 (из воды, моногидрат), 88—95 и 144—146 (безводн.), 9; пиридиндикарбоновые-2,3-, 134,5—136 (из сп.-эф.), 0,36; -2,4-, 197—198 (из воды), 0,59; -2,5-, 166—169 (из сп.-гексана), 0,58; -2,6-, 163—163,5 (из сп.-гексана), 0,44; -3,4- 124—127 (из сп.-гексана), 0,56. Л. Щ.

7973. **Исследование N-гетероциклических азосоединений. Сообщение III. Окисление арилазопиридинов. Колонна, Ризалити, Пентималли** (Ricerche sugli azocomposti N-eterociclici. Nota III. Ossidazione di arilazopiridine. Colonna Martino, Risaliti Amerigo, Pentimalli Luciano), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 11, 1067—1078 (итал.)

В продолжение прошлой работы (см. сообщение II, РЖХим, 1957, 47970) с целью выяснения, у какого из атомов азота проходит в первую очередь окисление, проведено моноокисление рассчитанным кол-вом надбензойной к-ты (I) и окисление избытком надуксусной к-ты (II) 2-фенилазо- (III), 4-фенилазо- (IV), 2-(*п*-бромфенил)-азо- (V), 4-(*п*-бромфенил)-азо- (VI), 2-(2′,4′-дибромфенил)-азо- (VII) и 4-(2′,4′-дибромфенил)-азопиридина (VIII). Окисление **IV** рассчитанным кол-вом 5,93%-ного р-ра **I** в $CHCl_3$ (0—5°, 24 часа) приводит к N-окиси **IV** с колич. выходом, т. пл. 149—150° (из бзл.). Окисление **IV** избытком **II** в лед. CH_3COOH (100°, 5 час.) дает N-окись 4-(фенил-α-азокси)-пиридина, т. пл. 142—143° (из сп.), структура которой подтверждена тем, что она не реагирует с бромом. **VI** и **VIII** даже избытком **II** (100°, 3 часа) дают только соответствующие N-окись **VI**, т. пл. 206—207° (из сп.), и N-окись **VIII**, т. пл. 200—201°. Моноокисление **III** посредством **I** приводит к сложной смеси, из которой путем хроматографии на Al_2O_3 (р-ритель C_6H_6, вымывание сп.) выделены N-окись **III**, т. пл. 112° (из бзл. + лигр.), N-окись 2-(фенил-α-азокси)-пиридина (**IX**), т. пл. 137—138° (из бзл.), и 2-(фенил-α-азокси)-пиридин, масло; пикрат, т. пл. 155—156°, последний образуется также при нагревании (70—80°, 1 час) **IX** в $CHCl_3$ с $POCl_3$ (РЖХим, 1954, 35856). Аналогичным образом проходит также окисление **V** посредством **I** (0—5°, 4 дня), фракционной кристаллизацией из лигроина и C_6H_6 выделены N-окись **V**, т. пл. 203—205°; N-окись 2-(*п*-бромфенил-α-азокси)-пиридин (**X**), т. пл. 152—153° (не реагирует с HBr, что подтверждает структуру α-азоксипроизводного). Окисление **V** избытком **II** (100°, 3 часа; ~20°, ~12 час.; 100°, 3 часа) дает только **X**. Окисление **VII** посредством избытка **II** при нагревании приводит к N-окиси **VII**, т. пл. 162—164° (из бзл.). Легкость моноокисления посредством **I** повышается в ряду 3-фенилазопиридин < **III** << **IV**. Результаты работы обсуждены с точки зрения электронных влияний: окисление проходит в первую очередь у атома азота с наибольшей электронной плотностью; если разность в электронных плотностях атомов азота ядра пиридина и азогруппы, благодаря электронным влияниям, невелика, то образуются продукты окисления как по атому азота ядра пиридина, так и по азогруппе.

Л. Яновская

7974. **Исследования N-гетероциклических азосоединений. Сообщение IV. Действие магнийорганических**

соединений. Ризалити (Ricerche sugli azocomposti N-eterociclici. Nota IV. Azione dei composti organomagnesiaci. Risaliti Amerigo), Gazz. chim. ital., 1957, **87**, № 2, 120—125 (итал.)

В продолжение работы (РЖХим, 1958, 7973) показано, что 2-фенилазохинолин (I) вступает в р-цию Гриньяра с образованием тризамещ. гидразинов. Эта конденсация проходит хуже, чем в случае 2-фенилазопиридина (II) (см. ссылку выше). Наличие брома в бензольном ядре **I** и **II** затрудняет р-цию азосоединений с реактивами Гриньяра. К C_6H_5MgBr (**III**) (из 0,6 *г* Mg и 3,2 *г* C_6H_5Br) в 18 *мл* эфира добавляют 4 *г* **I** в 30 *мл* C_6H_6, через несколько часов выделяют N-(2-хинолил)-N,N′-дифенилгидразин (**IV**), выход 66%, т. пл. 208—209° (из C_6H_6). Аналогично получают (даны азосоединение, реактив Гриньяра, выход в % и т. пл. в °С (из лигр.) продукта р-ции): **I**, C_6H_5MgCl, 50,128; 2-(*n*-бром)-фенилазохинолин, **III**, 5, 167—168; 2-(*n*-бром)-фенилазопиридин, **III**, 45, 137; 2-(2,4-дибром)-фенилазопиридин, **III**, 19, 176—177. Строение продуктов р-ции подтверждено на 2 примерах восстановительным расщеплением. К 4 *г* **IV** в 50 *мл* конц. HCl постепенно добавляют 10 *г* порошка Zn, кипятят 30 мин., вновь прибавляют 50 *мл* конц. HCl и 10 *г* *Zn*, нагревают до исчезновения Zn, выделяют 2-аминохинолин и дифениламин. 2 *г* N-(α-пиридил)-N′-(*n*-бромфенил)- N′ -фенилгидразина нагревают в конц. HCl и спирте с 15 *г* $SnCl_2 \cdot H_2O$ до полной гомогенизации, получают 4-бромдифениламин и 2-аминопиридин. С. Завьялов

7975. 4-замещенные производные хинолизидина. I. Каталитическое гидрирование δ-(2-пиридил)-α-кетовалериановой кислоты. Эрнест, Питьга (4-substituované deriváty chinolicidinu. I. Katalytická hydrogenace kyseliny δ-(2-pyridyl)-α-ketovalerové. Ernest Ilvan, Pitha Josef), Chem. listy, 1957, **51**, № 3, 543—546 (чешск.)

Этерификацией γ-пиридилмасляной к-ты спирт. HCl получили этиловый эфир γ-пиридилмасляной к-ты (**I**), выход 62,5%, т. кип. 106°/0,5 *мм*. Нагреванием (65 мин.) 30,7 *г* **I** и 29,2 *г* щавелеводиэтилового эфира и KOC_2H_5 (из 7,02 *г* К и 8,65 *г* спирта в 85 *мл* эфира) получили неочищ. этиловый эфир γ-(2-пиридил)-α этоксиалилмасляной к-ты, выход 82,5%, который при кипячении (6 час.) с 16%-ной H_2SO_4 дает 26 *г* кристаллич. δ-(2-пиридил)-α-кетовалериановой к-ты (**II**), содержащей 10% воды. Бензилизотиурониевая соль **II**, т. пл. 148° (из CH_3OH-эф.). Из **II** и спирт. р-ра HCl (~20°, 2 дня) образовался этиловый эфир δ-(2-пиридил)-α,α-диэтоксивалериановой к-ты, т. кип. 136°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4842. Гидрированием Ва-соли **II** в водн. р-ре при 25° и 730 *мм* над PtO_2 получена δ-(2-пиридил)-α-оксивалериановая к-та (**III**), т. пл. 137—139° (из сп.); этиловый эфир, т. кип. 150—155° (т-ра бани)/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5040. При гидрировании свободной **II** (вода, PtO_2, 19°, 965 *мм*) и этерификации продукта спирт. HCl выделена смесь обоих стереоизомеров этилового эфира δ-(2-пиперидил)-α-оксивалериановой к-ты (**IV**), т. кип. 123—129°/2,5 *мм*, т. пл. 66—80° (из петр. эф.). Рацемат (т. пл. 92—93°) удалось выделить кристаллизацией смеси из петр. эфира и циклогексана-C_6H_6. **IV** синтезировали аналогично из **III**. После окисления неочищ. **IV** (к-ты) CrO_3 в 5%-ной H_2SO_4 (50—60°, 40 мин.), последующим удалением Cr_2O_3 и SO_4^{2-} р-ром $Ba(OH)_2$, получили р-р δ-(2-пиперидил)-α-кетовалериановой к-ты; р-р гидрировали в нейтр. среде, затем при pH 1 над PtO_2; после выпаривания под вакуумом остаток этерифицировали спирт. р-ром HCl, получили этиловый эфир хинолизидинкарбоновой-4 к-ты, выход 10%, т. кип. 80—84°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4912. J. Plešek

7976. Конденсация реактивов Гриньяра с пиридил-3- и хинолил-3-кетонами. Фьюсон, Миллер (The condensation of Grignard reagents with 3-pyridyl and 3-quinolyl ketones. Fuson Reynold C., Miller John J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 13, 3477—3480 (англ.)

Найдено, что C_6H_5MgBr (**I**) реагирует с 3-бензоил- (**II**), 3-(2,4,6-триметилбензоил)-(**III**), 3-(2,3,5,6-тетраметилбензоил)-пиридином (**IV**), 3-бензоил-(**V**) и 3-(2,4,6-триметилбензоил)-хинолином (**VI**), образуя в результате 1,4-присоединения соответствующие 4-фенилзамещ. дигидропроизводные, которые легко дегидрируются при действии хлоранила (**VII**). При р-ции **I** с **II** одновременно происходит также 1,2-присоединение, приводящее к дифенил-(пиридил-3)-карбинолу (**VIII**). При р-ции $C_6H_6CH_2MgCl$ (**IX**) с **II** имеет место только 1,2-присоединение с образованием бензилфенил-(пиридил-3)-карбинола (**X**), а при р-ции **IX** с **III** и **V** — 1,4-присоединение. Положение двойных связей в полученных дигидропроизводных точно не установлено. К хлорангидриду никотиновой к-ты (**XI**, **XII** — к-та) в виде хлоргидрата, полученному из 0,7 моля **XII** действием избытка $SOCl_2$, прибавляют 500 *мл* мезитилена, охлаждают льдом с солью, прибавляют небольшими порциями 2,6 моля $AlCl_3$, нагревают 6 час. при ~ 100°, разлагают льдом и HCl (к-той) прибавляют к водн. слою избыток NaOH и извлекают $CHCl_3$ **III**, выход 50,5%, т. кип. 96—98°/0,1 *мм*; пикрат, т. пл. 167—168° (из сп.). К р-ру **I** (из 0,1072 моля C_6H_5Br) прибавляют 0,0536 моля **III** и после разложения р-ром NH_4Cl получают дигидро-3-(2,4,6-триметилбензоил)-4-фенилпиридин (**XIII**), выход 63%, т. пл. 182—188° (из сп.). Смешивают бензольные р-ры 0,01 моля **XIII** и 0,01 моля **VII**, кипятят 8 час., реакционную смесь извлекают 10%-ным р-ром NaOH и выделяют из бензольного р-ра 3-(2,4,6-триметилбензоил)-4-фенилпиридин (**XIV**), выход 77%, т. пл. 94—95,2° (из водн. сп. с последующей возгонкой при 95°/0,05 *мм*). 0,5 *г* **XIV** циклизуют нагреванием с избытком полифосфорной к-ты (1,5 часа, 185—200°/25 *мм*), полученное масло выливают на лед и после нейтр-ции р-ра 5%-ным NaOH отделяют 2-азафлуоренон (**XV**), выход 48%, т. пл. 155,5—156,5° (после возгонки в вакууме). Образование **XV** доказывает, что C_6H_5-группа находится в **XIII** в положении 4. К **XI**, полученному действием 0,2 моля $(COCl)_2$ на 0,2 моля К-соли **XII**, приливают 250 *г* тетрахлорэтилена, прибавляют 0,17 моля дурола, обрабатывают 0,38 моля $AlCl_3$, как указано при получении **III**, после разложения отделяют тетрахлорэтановый слой, отгоняют с паром р-ритель и смолистый остаток извлекают петр. эфиром. Выход **IV** 32%, т. пл. 80,5—81,5° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 183—185° (из сп.). Действием **I** (из 25 ммолей C_6H_5Br) на 125 ммолей **IV** в условиях, указанных при получении **XIII**, синтезируют дигидро-3-(2,3,5,6-тетраметилбензоил)-4-фенилпиридин (**XVI**), выход 88%, т. пл. 198—207°. Действием 1,2 ммоля **VII** на 1,2 ммоля **XVI** получают 3-(2,3,5,6-тетраметилбензоил)-4-фенилпиридин (**XVII**), выход 99%, т. пл. 168—169,5°; пикрат, т. пл. 214—215° (из сп.). Как и **XIV**, при нагревании с полифосфорной к-той **XVII** дает **XV**. Действием **I** (из 46 ммолей C_6H_5Br) на 22 ммоля **II** (синтезированного аналогично **III**, выход 87,5%, т. кип. 154—156°/2,5—2,7 *мм*; пикрат, т. пл. 163—165°) после разложения реакционной смеси и упаривания эфирного р-ра получают дигидро-3-бензоил-4-фенилпиридин (**XVIII**), выход 45%, т. пл. 147—150° (из эф. с последующей возгонкой при 140°/0,1 *мм*). Одновременно с **XVIII** из эфирного р-ра выделяют **VIII**, выход 22%, т. пл. 115—116° (из этилацетата); пикрат, т. пл. 195—197°. Дегидрирование **XVIII** действием **VII** приводит к 3-бензоил-4-фенилпиридину, выход 83%, т. пл. 89,5—90°; пикрат, т. пл. 203—205° (из сп.). Хинолинкарбоновую-3 к-ту (**XIX**), полученную гидролизом 3-циан-хинолина с выходом 89%, превращают в К-соль, обра-

батывают $(COCl)_2$ и образовавшийся хлорангидрид **XIX** конденсируют с C_6H_6, как указано для **IV**. Выход **V** 65%, т. пл. 76—77°; пикрат, т. пл. 216—218° (из сп.). Действием **I** (из 15,8 ммоля C_6H_5Br) на 7,8 ммоля **V** получают дигидро-3-бензоил-4-фенилхинолин, выход 90%, т. пл. 201—204°, который дегидрированием превращают в 3-бензоил-4-фенилхинолин, выход 75%, т. пл. 115—116°. Хлоргидрат хлорангидрида **XIX**, синтезированный из 17,3 ммоля **XIX** действием избытка $SOCl_2$, смешивают с 150 *мл* CS_2 и 17,4 ммоля мезитилена, обрабатывают 19 час. при $\sim 20°$ 34,6 ммоля $AlCl_3$, после разложения подщелачивают водн. слой и извлекают эфиром **VI**, выход 37%, т. пл. 90,5—92° (после возгонки в вакууме). Из 36 ммолей последнего и **I** получают дигидро-3-(2,4,6-триметилбензоил)-4-фенилхинолин, выход 84,5%, т. пл. 268—274° (после возгонки в вакууме), который дегидрируют в 3-(2,4,6-триметилбензоил)-4-фенилхинолин (**XX**), выход 92,5%, т. пл. 96,5—100°. В условиях, описанных при получении **XV**, из **XX** образуется 3,4-бензо-2-азафлуоренон, выход 55,7%, т. пл. 223—224° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 293° (разл.; из сп.). Из **III** и **IX** в тех же условиях, что из **III** и **I**, получают дигидро-3-(2,4,6-триметилбензоил)-4-бензилпиридин, выход 32%, т. пл. 169—172°. Действие р-ра **IX** (из 22 ммолей $C_6H_5CH_2Cl$) на 10 ммолей **II** с последующим гидролизом HCl (к-той) приводит к образованию хлоргидрата **X**, т. пл. 240—241° (разл.), из которого выделено основание, общий выход 48,5%, т. пл. 154—155°. Из 5,3 ммоля **V** и р-ра **IX** получают дигидро-3-бензоил-4-бензилхинолин, выход 0,22 *г*, т. пл. 195—200°. Все т-ры плавления исправлены. Приведены частоты в ИК-спектрах **III**, **XIII** и **XV**. Г. Браз

7977. Реакция Бетти некоторых фенолов. Филлипс, Барралл (Betti reactions of some phenols. Phillips J. P., Barrall E. M.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 6, 692—694 (англ.)

В продолжении предыдущих работ (РЖХим, 1954, 28793; 1956, 3895 и 54192) с целью синтеза в-в, образующих внутрикомплексные соединения, по р-ции Бетти взаимодействием эквимолярных кол-в койевой к-ты (**I**), 8-оксихинолина (**II**) или 8-оксихинальдина (**III**) с ароматич. альдегидами и первичными аминами в спирте ($\sim 20°$) получен ряд новых производных **I**—**III** типа (**IV**) и (**V**) [приведены полученное в-во, R^1, R^2, R^3, время р-ции в днях, выход, т. пл. в °C (из сп.)]: **IV**, C_6H_5, 7, 84 176; **IV**, *м*-ClC_6H_4, 7, 75, 184; **IV**, 3-метилпиридил-6, 7, 78, 168; **IV**, *о*-$CH_3OC_6H_4$, 7, 75, 168; **V**, C_6H_5, C_6H_5, CH_3 (**Va**), 60, 12, 145; **V**, *о*-$C_2H_5OOCC_6H_4$, C_6H_5, CH_3 (**Vб**), 15, 29, 156; **V**, C_6H_5, *п*-$NO_2C_6H_4$, H, 90, 70, 127; **V**, C_6H_5, *п*-$(CH_3)_2CHC_6H_4$, H, 100, 22, 122. Р-ция **III** с C_6H_5CHO (**VI**) и анилином или этиловым эфиром антраниловой к-ты идет с низким выходом; продуктам этой р-ции на основании УФ- и ИК-спектров (в сп.) приписано строение **V**. Попытки ввести в р-цию Бетти **II** и **VI** с глицином, $C_2H_5OOCCH_2NH_2 \cdot HCl$, 2,6-диметиланилином, а также вторичными аминами не увенчалась успехом. В отличие от 2-замещ. производных **II** спирт. р-ры **Va** и **Vб** дают с ионами Al (разб. р-р) в присутствии CH_3COONH_4 желтый флуоресцирующий осадок Al-производного **Va** или **Vб**, вероятно, в виде соли или неустойчивого внутрикомплексного соединения. Приведены данные об ИК-спектрах **III**, **Va** и **Vб**, а также 7-(α-анилинобензил)-8-оксихинолина и 7-(α-(*о*-карбэтоксианилино)-бензил)-8-оксихинолина. Приведены данные УФ-спектров полученных соединений, а также Al- и Cu-производных **Vб**. А. Семеновский

7978. Синтез производных 8-аминохинолина. Лу Сяо-цы, Лю Чжэнь-гу, Ян Цин-шэн, Цюй Дэ-хао, Чжан Ци-кай (8-氨基喹啉衍生物的合成· 盧孝慈, 劉鎮固, 楊慶生, 翟德浩, 張其楷), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, **22**, № 6, 589—592 (кит.; рез. англ.)

Конденсацией 6-замещ. 8-аминохинолинов с диалкиламиноэтилхлоридами синтезированы следующие производные 8-аминохинолина (**I**) (указаны значения R и R′ и т. пл. в °C дихлоргидрата): CH_3O, *изо*-C_4H_9, 169—170; CH_3O, C_2H_5, 198—200; CH_3O, $CH_2{=}CHCH_2$, 182—184; HO, *изо*-C_4H_9,— (дибромгидрат, т. пл. 216—217°); Cl, *изо*-C_4H_9,— (трифосфат, т. пл. 152—155°); Cl, *н*-C_4H_9,— (трифосфат, т. пл. 124—126°); Cl, $CH_2{=}CHCH_2$, 190—193. Перечисленные **I** получены в связи с поисками химиотерапевтич. средств против *Schistosomiasis japonica*. Г. Браз

7979. Новый вариант синтеза 6-метокси-8-(4′-аминопентил)-аминохинолина — хиноцида. Брауде М. Б., Ставровская В. И., Мед. пром-сть СССР, 1957, № 7, 19—23

Описан улучшенный вариант синтеза хиноцида (**I**): сплавлением 2-аминопентанола-5 (2 часа, 160°) с 1 молем фталевого ангидрида получен 2-фталимидопентанол-5, выход 96%, т. кип. 213—214°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,5585, d_4^{20} 1,1930, превращенный действием $SOCl_2$ в C_6H_6 в 2-фталимидо-5-хлорпентан (**II**), выход 90%, т. кип. 178—179°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5565, d_4^{20} 1,2160, т. пл. 36—37°, а нагреванием (1 час, 120°) с 48%-ной HBr — в 2-фталимидо-5-бромпентан (**III**), выход 41,2%. т. пл. 40—41° (из сп.); **II** или **III** конденсированы с 1 молем 6-метокси-8-аминохинолина (3 часа, 125—140°) в 6-метокси-8-(4′-фталимидопентил)-аминохинолин, т. пл. 94—96° (из сп.), хлоргидрат (ХГ) которого, т. пл. 142—144° (из сп.), гидролизован нагреванием (2 часа, 100°) с $N_2H_4 \cdot H_2O$ в спирте. а затем в течение 2 час. в 10%-ной HCl в **I**, т. кип. 227—230°/5 *мм*; ХГ, т. пл. 224—224,5° (из сп.); дифосфат, т. пл. 174—176°. Л. Щукина

7980. Азотистые иприты, родственные хлорохину, памахину и хинакрину. Джонс, Прайс, Сен (Nitrogen mustards related to chloroquine, pamaquine, and quinacrine. Jones Ralph, Jr, Price Charles C., Sen Achintya K.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 7, 783—786 (англ.)

Для усиления избирательного действия азотистых ипритов при лечении различных видов рака синтезированы производные хлорохина, памахина и хинакрина, у которых $(C_2H_5)_2N$-группа заменена на $(ClCH_2CH_2)_2N$-группу. Как оказалось по действию на асцитные формы рака у мышей полученные соединения примерно равны метилди-(β-хлорэтил)-амину, но в несколько раз менее токсичны. Смесь 0,5 моля $HN(CH_2CH_2OH)_2$ и 0,25 моля 5-хлорпентанона-2 в 125 *мл* абс. спирта кипятят 48 час., отгоняют летучие в-ва в вакууме на водяной бане, остаток растворяют в 40 *мл* воды, извлекают $CHCl_3$ и из вытяжки выделяют 5-ди-(β-оксиэтил)-аминопентанон-2 (**I**), выход 63,5% (неочищ.), т. кип. 148—150°/0,1 *мм* (перегонка в токе N_2), $n^{29}D$ 1,4739, d_4^{20} 1,0592; хлоргидрат 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 171—172° (из сп.). 0,158 моля **I** прибавляют по частям к охлажд. р-ру 0,16 моля $NH_2OH \cdot HCl$ в 20 *мл* воды, кипятят 30 мин.. оставляют на ~ 12 час., разбавляют 30 *мл* воды, насыщают K_2CO_3 и извлекают $CHCl_3$ оксим **I**, выход 84%, т. кип. 175—

178°/0,1 *мм*, $n^{30}D$ 1,4984; пикрат, т. пл. 105—106° (из абс. сп.). 0,1 моля оксима I растворяют в 50 *мл* спирта и гидрируют 1—2 часа над 3 *г* скелетного Ni при 70° и начальном давл. 53—133 *ат*, из фильтрата реакционного р-ра выделяют 5-ди-(β-оксиэтил)-амино-2-аминопентан (II), выход 79%, т. кип. 150°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4835; пикрат, т. пл. 95—98° (из этилацетата-сп.). 0,1 моля фенола, 0,05 моля II и 0,05 моля 4,7-дихлорхинолина нагревают 24 часа при 125°, охлаждают, растворяют в 10 *мл* CH_3COOH и 20*мл* воды, слегка подщелачивают NH_4OH, извлекают эфиром, затем водн. р-р сильно подщелачивают NH_4OH и извлекают $CHCl_3$ 7-хлор-4-(4-ди-(β-оксиэтил)-амино-1-метилбутиламино)-хинолин (III), выход 68,3% (неочищ.), т. пл. 120—124° (из этилацетата); пикрат, т. пл. 156—157° (из сп.). К р-ру 0,0284 моля III в 30 *мл* безводн. $CHCl_3$ при охлаждении приливают за 1 час 0,057 моля $SOCl_2$ в 12 *мл* безводн. $CHCl_3$, перемешивают еще 30 мин. при охлаждении и затем 1 час при 70—75°. Смесь растворяют в 20 *мл* абс. спирта, приливают 300 *мл* безводн. эфира и оставляют в рефрижераторе. Выделяющийся пастообразный осадок дихлоргидрата 7-хлор-4-(4-ди-(β-хлорэтил)-амино-1-метилбутиламино)-хинолина (IV) затвердевает при растирании с эфиром, выход 76% (неочищ.), т. пл. 110° (разл.; после сушки в вакууме при нагревании); дипикрилсульфонат, т. пл. 150—153° (разл.); соль с метилен-*бис*-(2-окси-3-нафтойной) к-той, т. разл. > 210°. К р-ру 0,116 моля 6-метокси-8-(4-амино-1-метилбутиламино)-хинолина (основания примахина) в 180 *мл* безводн. CH_3OH прибавляют за 1 час при т-ре ⩽ 10° 0,32 моля окиси этилена в 60 *мл* безводн. CH_3OH, выдерживают 1 час в ледяной бане, оставляют на ∼12 час. при ∼ 20° и затем осторожно кипятят 4 часа, охлаждая холодильник смесью сухого льда с ацетоном. К реакционной смеси прибавляют р-р 50 *г* пикриновой к-ты в 250 *мл* спирта и через 4 дня отфильтровывают пикрат 6-метокси-8-[4-ди-(β-оксиэтил)-амино-1-метилбутиламино]-хинолина (V — основание), выход 50%, т. пл. 145—147° (из сп.). Для выделения V его пикрат разлагают конц. р-ром LiOH и извлекают эфиром, выход V 40%, бурое масло. Из V, как описано при синтезе IV, получают дихлоргидрат 6-метокси-8-[4-ди -(β-хлорэтил)-амино-1-метилбутиламино]-хинолина, выход 72% (неочищ.), т. пл. > 110° (разл.; из абс. сп.-ацетона); соль с метилен-*бис*-(2-окси-3-нафтойной) к-той, т. разл. > 190°. Конденсацией 0,05 моля 2-метил-4,7-дихлорхинолина с 0,05 моля II в 0,1 моля фенола, как описано при синтезе III, получают 7-хлор-2-метил-4-[4-ди -(β-оксиэтил)- амино-1-метилбутиламино]-хинолин (VI), выход 70—75% (неочищ.), т. кип. 140—141° (из ацетона и затем из этилацетата, содержащего следы сп.). Из VI подобно IV получают дихлоргидрат 7-хлор-2-метил-4-[4-ди-(β-хлорэтил)-амино-1-метилбутиламино]-хинолина, выход 89%, т. разл. > 130°. К 0,02 моля 2-метокси-6 9-дихлоракридина в 24 *г* фенола прибавляют 0,02 моля II и нагревают 5 час. при ∼ 100°. Охлажд. смесь выливают в 150 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, извлекают $CHCl_3$, хлороформный р-р экстрагируют разб. CH_3COOH, уксуснокислый р-р подщелачивают NH_4OH и извлекают $CHCl_3$ 2-метокси-6-хлор-9-[4-ди-(β-оксиэтил)-амино-1-метилбутиламино]-акридин (VII) в виде вязкого масла, выход 76% (неочищ.), т. пл. 136—137° (из этилацетата и затем из ацетона); дихлоргидрат, т. пл. 217—218° (из абс. сп.); моногидрат дихлоргидрата, т. пл. 209—210° (из сп.). Действием $SOCl_2$ VII как указано для IV, превращают в дихлоргидрат 2-метокси-6-хлор-9-[4-ди-(β-хлорэтил)-амино-1-метилбутиламино]-акридина (VIII), выход 97% (неочищ.), т. пл. 147—148° (из абс. сп.-ацетона). 0,25 моля ε-бромкапронитрила, т. кип. 115—117°/6 *мм*, кипятят 48 час. с 0,5 моля $HN(CH_2CH_2OH)_2$ в 100 *мл* абс. спирта, р-ритель удаляют в вакууме, остаток растворяют в 25 *мл* холодной воды и извлекают $CHCl_3$ ε-ди-(β-оксиэтил)-аминокапронитрил (IX), выход 50%, т. кип. 162°/0,08 *мм*, $n^{30}D$ 1,4744. 0,1 моля IX в 50 *мл* абс. спирта, содержащего 5 *мл* 10%-ного спирт. NH_3, гидрируют 5 час. при ∼ 3,3 *ат* давления над 3 *г* скелетного Ni (W — 2), фильтруют и при разгонке выделяют из фильтрата 6-ди-(β-оксиэтил)-амино-1-аминогексан, выход 75%, т. кип. 153°/0,2 *мм*, $n^{26}D$ 1,4885. 7-хлор-4-[6-ди-(β-оксиэтил)-аминогексиламино]-хинолин (X) получают аналогично указанному при синтезе III, выход 60%, т. пл. 128—130° (из хлф.). Действием $SOCl_2$ на X, как указано для IV, получают дихлоргидрат 7-хлор-4-[6-ди-(β-хлорэтил)-аминогексиламино]-хинолина, т. пл. 175—176° (из абс. сп.-ацетона); неочищ. в-во гигроскопично. Приведены положения полос в УФ-спектре ($\lambda_{макс}$ и ε) IV и VIII.

Г. Браз

7981. **Исследование в области химии гетероциклов. XXV. Синтез 9-фенилакридина из ацильных производных 2-аминотрифенил-карбинола.** Петюнин П. А., Панферова Н. Г., Коншин М. Е. **XXVI. Новые способы получения 9-фенилакридина.** Петюнин П. А., Панферова Н. Г., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 7, 2050—2052; № 11, 3191—3193

XXV. Проведены синтезы 9-фенилакридина (I) из ацильных производных 2-аминотрифенилкарбинола (II). Предложен механизм р-ции получения I из N-ацетил-II на основе диссоциации II на OH^- и соответствующий катион с последующей циклизацией. В результате нагревания N-бензоил-II (IIa) в нитробензоле, кроме I и бензойной к-ты, выделен 1,1,3-трифенил-2,4,1-бензоксазин (III), строение которого подтверждено встречным синтезом. IIa получен при нагревании (∼ 100°, 1 час) 2,8 *г* бензоилхлорида и 5 *г* II в сухом пиридине, выход 57,2%, т. пл. 211—213° (из лед. CH_3COOH). N-бензоил-2-аминотрифенилметан получен аналогичным путем из 2-аминотрифенилметана, выход 97,19%, т. пл. 149—149,5° (из сп.). Кипячением 1 *г* II в 1 *мл* нитробензола (30 мин.), последующим добавлением разб. HCl и отгонкой нитробензола с паром получают при действии NH_4OH 0,62 *г* I, т. пл. 184—186° (из сп.). Аналогичным путем из 2 *г* IIa получают 0,52 *г* I, и кроме того (до прибавления NH_4OH) 1,1 *г* III. Кипячением (1 час) 7 *г* IIa и 7 *г* безводн. CH_3COONa в 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получают 99,09% III, т. пл. 220—221,5° (из лед. CH_3COOH); пикрат (в бзл.), т. пл. 206,5°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 54468.

XXVI. Разработан новый способ получения I на основе ангидрида дифенилизатокислоты (IV) и 2-метил-6,6-дифенил-[бензо-1′2′; 4,5-(1,3-оксазина)] (V) вследствие сходства структур IV и V, а также способности их подвергаться ацидолизу с образованием II (см. сообщение XXV). Р-ции удалось провести в нитробензоле, так как в этом случае гетероциклич. кольца разрываются по связи $—C(C_6H_5)_2—O—$ и при этом не происходит связывания аминогруппы, что имеет место при применении к-т. В результате диссоциации IV и V по указанной связи получаются соответственно, в-ва (VI) и (VII), замыкающиеся далее в акридиновый цикл. Легкость замыкания акридинового кольца падает в ряду: II>N-ацильное производное II>V. Кипячением (2 часа) 1 *г* IV в 10 *мл* нитробензола или кипячением (1 час) 2 *г* V в 3 *мл* нитробензола получен I с выходами 64,9 и 70,35% соответственно.

О. Михайлова

7982. О побочном фенольном продукте при получении N-окиси хинальдина. Отиаи, Танида, Уэда (Über ein phenolisches Nebenprodukt bei der Darstellung von Chinaldin-N-oxyd. Ochiai Eiji, Tanida Hiroshi, Uyeda Shogo), Pharmac. Bull., 1957, 5, № 2, 188 (нем.)

При окислении хинальдина (I) H_2O_2 в CH_3COOH, кроме его N-окиси (II), получаемой с выходом 60—65%, выделена с 3—4%-ным выходом N-окись (III) (т. пл. 263° (разл.)) 3-оксихинальдина (IV), строение которой показано восстановлением над Pd/C в CH_3COOH в IV, выделенный также в незначительном кол-ве при окислении I. При окислении II перекисью бензоила или H_2O_2 в различных условиях образования III или IV не обнаружено. Л. Щукина

7983. Гетероциклические соединения. Часть IX. Синтез лактона хинолинового ряда. Раман (Heterocyclic compounds. Part IX. Synthesis of a quinoline lactone. Raman P. S.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A45, № 4, 260—262 (англ.)

В связи с изучением синтеза соединений, близких по строению к диктамнину, получен лактон 2-окси-4-метилхинолинуксусной-3 к-ты (I, II — к-та). 4,5 *г* ацетоацетанилида растворяют в 50 *мл* горячего C_6H_6 и прибавляют 0,6 *г* Na, суспендированного в C_6H_6. По окончании бурной р-ции кипятят, пока не прекратится энергичное выделение газа (5—6 час.), охлаждают до $\sim$20°, приливают 3 *мл* свежеперегнанного $BrCH_2COOC_2H_5$ и кипятят 2 часа. По охлаждении выливают в ледяную воду, отделяют бензольный слой, отгоняют C_6H_6 и остаток обрабатывают при охлаждении 20 *мл* конц. H_2SO_4. Полученный р-р оставляют на 20 час. при $\sim$ 20°, нагревают 30—40 мин. на водяной бане и выливают на лед. Выделившийся осадок переосаждают из р-ра в $NaHCO_3$ и получают II, выход 4 *г*, т. пл. 285° (разл.; из CH_3COOH). 0,8 *г* II нагревают с 2 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (100—105°, 4 часа), охлаждают, разбавляют ледяной водой и осадок размешивают с р-ром $NaHCO_3$. Получают I, выход 0,7 *г*, т. пл. 206—207° (разл.; из ацетона; капилляр опущен в предварительно нагретый прибор). При кипячении I с абс CH_3OH (1 час) получают метиловый эфир II, т. пл. 223—225° (из сп.). Часть VIII см. РЖХим, 1957, 44580. Г. Браз

7984. Замещенные в ядре 3,4-диоксифенэтиламины и родственные соединения. Берджер, Фоджо (Nuclear substituted 3,4-dihydroxyphenethylamines and related derivatives. Berger Alfred, Foggio Richard D.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 17, 4419—4422 (англ.)

В продолжение ранее опубликованных работ (РЖХим, 1957, 57481; 1956, 61650) и принимая во внимание почти одинаковые объемы атома Cl и CH_3-группы (14,087 и 14,186 А) для биологич. испытаний синтезированы замещ. на 2-метил- или 2-хлор-3,4-диокси(диметокси)-фенильную группу алкиламины, нитроалкены, аминоалканоны и аминоалканолы общей ф-лы $CH{=}CHC(OR){=}C(OR)C(R'){=}CR''$ (I). Полученные из 2-метил-3,4-диметоксифенэтиламина (II) и хлорангидридов к-т амиды циклизуются в производные 3,4-дигидроизохинолина (III). 0,6 моля 3-метил-4-хлорметилвератрола и 0,66 моля гексаметилентетрамина в 600 *мл* $CHCl_3$ нагревают 3 часа, осадок кипятят 5 час. с 1 *л* 50%-ной CH_3COOH, прибавляют 210 *мл* HCl, выливают в 500 *мл* воды и отделяют 2-метил-3,4-диметоксибензальдегид (IV), выход 68%, т. пл. 47—49°, который с 48%-ной HBr (кипячение 10 мин.) дает 2-метилизованилин (V), т. пл. 134,5—136,5° (из разб. CH_3OH). Строение V доказано этилированием (C_2H_5J) в описанный ранее 2-метил-3-этокси-4-метоксибензальдегид и окислением последнего ($KMnO_4$ в 50%-ном ацетоне при 45°) в 2-метил-3-этокси-4-метоксибензойную к-ту, выход 82%, т. пл. 175—177° (из разб. ацетона). IV при конденсации с CH_3NO_2 и $C_2H_5NO_2$ и последующем восстановлении дает соответствующие I. Аналогично исходя из 2-хлорвератрового альдегида получены хлорзамещ. I; оксим 2-хлоризованилина, т. пл. 184—186° (из разб. CH_3OH). 0,25 моля альдегида, 0,32—0,38 моля нитроалкана, 0,15—0,18 моля CH_3COONH_4 и 200—240 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 2—3 часа, выливают в равный объем ледяной воды и отфильтровывают нитростирольное производное, которое (0,2 моля) в 800 *мл* абс. эфира прибавляют по каплям к 0,8 моля $LiAlH_4$ в 200 *мл* абс. эфира, кипятят 5—6 час. и выделенный 3,4-диметоксифенилалкиламин деметилируют кипячением 10 час. с 7—8 объемами 48%-ной HBr. Бромгидрат диоксифенилалкиламина кристаллизуется при охлаждении. Смесь эквимолярных кол-в II, безводн. Na_2CO_3 и ацилхлорида в 25 объемах абс. C_6H_6 кипятят 1 час и разлагают 5%-ной HCl. При добавлении равного объема петр. эфира в C_6H_6 кристаллизуются N-(2-метил-3,4-диметоксифенэтил)-амиды. Получены следующие I (перечисляются R, R', R'', выход в %, т. пл. в °C (испр., из р-рителя)): CH_3, CH_3, $CH{=}CHNO_2$, 86, 91,5—92,5, сп.; CH_3, CH_3, $CH{=}C(CH_3)NO_2$, 65, 101—102, сп.; CH_3, Cl, $CH{=}CHNO_2$, 89, 94,5—96,5, сп.; CH_3, Cl, $CH{=}C(CH_3)NO_2$, 82, 118,5—120, сп.; CH_3, CH_3, $CH_2CH_2NH_2 \cdot HCl$, 60, 175—177, диоксан; CH_3, CH_3, $CH_2CH(CH_3)NH_2 \cdot HCl$, 53, 171—173, CH_3OH-эф.; H, CH_3, $CH_2CH_2NH_2 \cdot HBr$, 75, 165,5—167,5, сп.-эф.; H, CH_3, $CH_2CH(CH_3)NH_2 \cdot HBr$, 66, 210—212; этилацетат, CH_3OH; CH_3, Cl, $CH_2CH_2NH_2 \cdot 0{,}5(CH_2COOH)_2$, 46, 171—172,5, сп-эф.; CH_3, Cl, $CH_2CH(CH_3)NH_2 \cdot HCl$, 58, 203,5—205,5, CH_3OH-эф.; H, Cl, $CH_2CH(CH_3)NH_2 \cdot HBr$, 64, 194,5—196,5 этилацетат, CH_3OH; CH_3, CH_3, $COCH_2NC_5H_{10} \cdot CH_3J$, 94, 193,5—194,5, этилацетат, сп.; CH_3, CH_3, $COCH_2NC_4H_8O \cdot HCl$ (из 2-метил-3,4-диметоксифенацилиодида и морфолина), 73, 201—203. CH_3OH-эф., H, CH_3, $COCH_2NC_5H_{10} \cdot HBr$, 61, 278—280, воды; H, CH_3, $COCH_2NC_4H_8O \cdot HBr$ (из 3,4-диметоксисоединения и HBr), 38, 268—270; H, CH_3, $CH(OH)CH_2NC_5H_{10} \cdot HBr$ (получен восстановлением кетона), 60, 187—189, CH_3OH-эф. Из II получены N-(2-метил-3,4-диметоксифенэтил)-амиды следующих к-т (перечисляются к-та, выход амида в %, т. пл. в °C (испр. из циклогексана): изомасляная, 58, 104—105,5 (VI); дифенилуксусная, 71, 133—134 (VII); 3,4-диметоксифенилуксусная (VIII), 63, 118,5—120,5. Р-р 0,5—2,5 *г* амида в 15—40 *мл* абс. C_6H_6 кипятят 2 часа с эквимолярным кол-вом $POCl_3$, подщелачивают 5%-ным KOH и экстрагируют 2 раза 5%-ной HCl. Из кислого р-ра выделяют соответствующий III. Из VI получен пикрат 1-изопропил-5-метил-6,7-диметокси-III, выход 73%, т. пл. 198—200° (испр., из сп.), основание которого восстанавливают 1 молем $LiAlH_4$ (в абс. эфире, кипячение 5,5 часа) в 1-изопропил-5-метил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолин, выход хлоргидрата 90%, т. пл. 231—233° (испр.; из сп.-эф.). В-во практически не расщепляется при кипячении с 48%-ной HBr (327 час.) и с 48%-ной HJ (88 час.). При циклизации VII отщепляется бензгидрильная группа с образованием 5-метил-6,7-диметокси-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина-1, выход 36%, т. пл. 154,5—156,5° (испр., из циклогексана). Из VIII вместо ожидаемого 5-метил-3,4-дигидропапаверина получают 1-(3,4-диметоксибензоил)-5-метил-6,7-диметокси-III (IIIa), выход 37%, т. пл. 154,5—156,5° (испр. из циклогексана); пикрат, т. пл. 186—188°. 0,2 *г* IIIa в 5 *мл* 10%-ного KOH в CH_3OH кипятят 1,5 часа и отделяют 1-(3,4-диметоксибензоил)-5-метил-6,7-диметоксиизохинолин, выход 56%, т. пл. 174—176° (испр.; из CH_3OH); пикрат, т. пл. 205—207° (испр., из сп., ацетона). Б. Дубинин

7985. Канцерогенные азотистые соединения. Часть XXII. Циклогексилпроизводные бензакридинов, карбазола и других азотистых гетероциклических соеди-

нений. Быу Хой, Бинь, Лок, Сыёнг, Жаккиньон (Carcinogenic nitrogen compounds. Part XXII. Cyclohexyl derivatives of benzacridines, carbazole, and other nitrogen heterocycles. Buu-Hoi Ng. Ph., Binh L. C., Loc T. B., Xuong Ng. D., Jacquingnon P.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3126—3129 (англ.)

В целях изучения влияния циклогексильного радикала на канцерогенную активность в-в синтезированы 10-хлор-8-циклогексил-5,10-дигидро-1,2-бензофенарсазин (I), 3,4-бензоаналог **I** (**II**), 7-циклогексил-5-фенил-1,2-бензакридин (**III**), 3,4-бензакридин (**IV**), замещ. в положении 5 и 7 циклогексильным и другими радикалами, 1-*n*-циклогексилфенил-2,5-диметилпиррол (**V**), 2-*n*-циклогексилфенилиндол (**VI**), 2-*n*-циклогексилфенилхиноксалин (**VII**), 2-*n*-циклогексилфенилпирроколин (**VIII**) и его гомологи, 3-циклогексил-1,2,3,4-тетрагидроакридон (**IX**), 1-циклогексил-1,2,3,4-тетрагидрокарбазол (**X**) и 3-циклогексиланалог **X** (**XI**). Оксим 4-циклогексилацетофенона (**XII**), т. пл. 117° (из сп.), полученного известным методом (Mayes, Turuer, J. Chem. Soc., 1929, 500), превращают действием PCl_5 в эфире в *n*-циклогексилацетанилид (выход ~100%), из которого гидролизом получают *n*-циклогексиланилин (**XIII**). Последний охарактеризован р-циями с 2,3-дихлорнафтохиноном-1,4 и хлоранилом, приводящими соответственно к 2-хлор-3-*n*-циклогексиланилинонафтохинону-1,4, т. пл. 148° (из сп.), и 2,6-дихлор-3,5-ди-*n*-циклогексиланилинобензохинону-1,4, т. пл. 303° (из бзл.). Смесь 7 *г* **XIII** и 7 *г* гександиона-2,5 кипятят 4 часа и получают **V**, выход 8,5 *г*, т. кип. 205—206°/15 *мм*, т. пл. 96° (из петр. эф.). Смесь 4 *г* $C_6H_5NHNH_2$ и 6 *г* **XII** (кетона) нагревают при 120° до прекращения выделения паров, прибавляют по охлаждении 8 *г* свежеплавленного $ZnCl_2$, нагревают несколько минут при 200°, разбавляют водой и извлекают C_6H_6 **VI**, т. кип. 310—315°/20 *мм*, т. пл. 206° (из сп.-бзл.). Р-р 10 *г* **XII** (кетона) в $CHCl_3$ обрабатывают в присутствии нескольких капель HBr (к-ты) 10 *г* Br_2, выделяют 3 *г* ω-бромкетона (**XIV**), растворяют в спирте, кипятят 4 часа с 2 *г* *о*-фенилендиамина и 1 *г* CH_3COONa и водой выделяют 2 *г* **VII**, т. пл. 137° (из сп.). Смесь 2 *г* **XIV**, 1 *г* 2-пиколина и 10 *мл* спирта нагревают 30 мин. при 60°, прибавляют 100 *мл* воды, промывают эфиром и водн. р-р кипятят с 5 *г* $NaHCO_3$, получают 1,3 *г* **VIII**, т. пл. 208° (из сп.); 3-нитрозо-**VIII** ($NaNO_2$ в разб. HCl), т. пл. 188° (из сп.). Аналогично получают: 6-метил-**VIII**, выход 1,2 *г* (из 1,2 *г* 2,5-лутидина), т. пл. 207° (из сп.); 3-нитрозопроизводное, т. пл. 190° (из сп.); 7-метил-**VIII**, т. пл. 226° (из сп.-бзл.); 3-нитропроизводное, т. пл. 196°; 6-этил-**VIII**, т. пл. 159° (из сп.); 3-нитрозопроизводное, т. пл. 148°. Смесь 20 *г* **XIII**, 25 *г* α-нафтола и 0,2 *г* J_2 кипятят 18 час., получают 25 *г* N-*n*-циклогексилфенил-α-нафтиламина (**XV**), т. кип. 252—254°/0,8 *мм*, т. пл. 115° (из сп.); аналогично получают β-изомер **XV** (**XVI**), выход 32 *г*, т. пл. 102° (из сп.). Смесь 3 *г* **XVI**, 1,8 *г* $AsCl_3$ и 15 *мл* 1,2-$Cl_2C_6H_4$ кипятят 4 часа, получают 3 *г* **I**, т. пл. 220° (разл. > 211°; из ксилола); аналогично получают **II**, т. пл. 234° (разл. > 213°; из толуола). К нагретой до 250° смеси 10 *г* **XIII** и 10 *г* β-нафтола прибавляют небольшими порциями 2 *г* параформальдегида и по окончании бурной р-ции кипятят 5 мин., получают 7-циклогексил-**IV**, который после перегонки выделяют в виде пикрата, т. пл. 233—234° (разл.; из бзл.); основание (действием NH_4OH), выход 3 *г*, т. пл. 95° (из ацетона). Смесь 10 *г* **XV** с C_6H_5COOH и свежеплавленным $ZnCl_2$ нагревают 24 часа при 200—210° и 20%-ным р-ром NaOH выделяют **III**, который после перегонки выделяют в виде пикрата; основание, т. пл. 148° (из ацетона). Аналогично получают следующие производные **IV** (указаны замещающие радикалы, т. пл. в °С): 7-циклогексил-5-метил, 111; 7-циклогексил-5-фенил, 147; 5-циклогексил-7-фенил, 114; 5,7-дициклогексил, 109; 5-метил-7 фенил, 135; 5,7-дифенил, 232. При окислении (CrO_3 в CH_3COOH) 2- и 4-циклогексилциклогексанолов, полученных гидрированием 2- и 4-оксидифенилов, получают соответственно 2- (**XVII**) и 4-циклогексилциклогексаноны (**XVIII**). Взаимодействием **XVIII** с изо-никотиноилгидразином и с 2-тенальдегидом (2 моля в р-р NaOH) получены соответственно изоникотиноилгидразон **XVIII**, т. пл. 180° (из сп.), и 4-циклогексил-2,6-ди-(2-тенилиден)-циклогексанон, т. пл. 172° (из сп.). Описаны также 2,6-ди-*n*-анизилиден-4-циклогексилциклогексанон, т. пл. 126° (из сп.), 2,6-ди-(1-нафтилиден)-4-циклогексилциклогексанон, т. пл. 166° (из сп.), и 2-бензилиден-6-циклогексилциклогексанон (?), т. пл. 102° (из сп.). Смесь 10 *г* **XVII** и 10 *г* антраниловой к-ты нагревают 1 час при 160° и 30 мин. при 250° (с отгонкой воды), разбавляют спиртом и получают 10 *г* **IX**, т. пл. 358° (из сп.); аналогично получают 1-циклогексиланалог **IX**, т. пл. 306° (из *о*-дихлорбензола). 6 *г* **XVII** в 4 *г* $C_6H_5NHNH_2$ нагревают 10 мин. при 120° с отгонкой воды, обрабатывают кипящим р-ром HCl (газ) в CH_3COOH и разбавляют водой, получают 4 *г* **X**, т. пл. 69° (из петр. эф.). Аналогично из **XVIII** получают 5 *г* **XI**, т. пл. 97° (из петр. эф.). При дегидрировании 1 *г* **XI** с 2 *г* хлоранила в ксилоле получают 0,3 *г* 3-циклогексилкарбазола, т. пл. 158°, который образуется и при циклогексилировании карбазола эквимолекулярным кол-вом циклогексена по Фриделю — Крафтсу. Все препараты лишены канцерогенных свойств. Часть XXI см. РЖХим, 1957, 54403.

А. Травин

7986. **Азасоединения. XX. Конденсация 8-амино-1-азаантрахинона с 2-галоидантрахинонами. Йокотэ. XXI. Синтез 5,8-дибензоиламино-1-азаантрахинона. Йокотэ, Окава, Судзуки** （アザ化合物に關する研究. 第 20 報. 8 アミ-1-ノアザアントラキノンと 2,ハロゲン. アントラキノンと のイミド縮合. 横手正夫. 20.5,8-ジベンゾイルアミノ-1-アザア ントラ キノンの合成. 横手正夫, 大川孝雄, 鈴木堅司）, 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 7, 862-864; 865 866 (японск.)

XX. Конденсация 8-амино-1-азаантрахинона (I) с 2-хлорантрахиноном (II) в *о*-дихлорбензоле (кипячение 20 час., I : II = 1 : 3), в $C_6H_5NO_2$ (кипячение 12 час., I : II = 1 : 1,2) или в нафталине (210—220°, 12 час., I : II = 1 : 1) в присутствии 3 молей CH_3COONa и 0,4 моля $CuCl_2$ приводит к образованию серого пигмента — продукта поликонденсации **I**. Конденсация **I** с 2-бромантрахиноном (**III**) помимо серого пигмента дает 8-(N-антрахинонил-2′)-амино-1-азаантрахинон (**IV**), подобный индантреновому оранжевому 6 RTK, выход 12% (нафталин, 210°, 12 час. **I** : **III** = 1 : 2) или 18% ($C_6H_5NO_2$, кипячение 15 час., **I** : **III** = 1,5). В обоих случаях конденсация ведется в присутствии 3 молей K_2CO_3 и 0,4 моля CuO. **IV** образуется с выходом 10,5% также при конденсации **I** с 2-йодантрахиноном (соотношение 1 : 3) ($C_6H_5NO_2$, кипячение 15 час., K_2CO_3 3 моля; CuO 0,4 моля). **IV** растворяется в H_2SO_4 с желтой окраской, переходящей в красно-фиолетовую; окрашивает хлопчатобумажные ткани в оранжевый цвет; $\lambda_{макс}$ 591 *mμ*; приведены кривые поглощения в УФ-области для **I**, **IV** и антрахинона.

XXI. 1 моль **I** ацилируют нагреванием (115—120°) с 10 молями $(COOH)_2$, продукт обрабатывают водой, кипятят 30 мин. и получают 8-N-(карбоксикарбонил)-амино-1-азаантрахинон (**V**), выход 84,3%, т. пл. 224°. 0,194 *г* **V** нитруют в 10-кратном кол-ве конц. H_2SO_4 посредством 0,073 *г* KNO_3 (0°, 6 час., 20°, ~ 12 час.), выливают в воду, полученное 5-нитропроизводное обрабатывают 20-кратным кол-вом воды, подщелачивают Na_2CO_3 и кипятят с избытком $Na_2S \cdot 9H_2O$ 2 часа, получают 5,8-диамино-1-азаантрахинон (**VI**), выход 64,9%, т. пл. 320° (из сп.). Бензоилирование 1 моля **VI** по-

средством 2,5 моля C_6H_5COCl в присутствии нескольких капель пиридина ($C_6H_5NO_2$; 150°, 2 часа) дало 5,8-дибензоиламино-1-азаантрахинон (**VII**), выход 50,3%, т. пл. 302° (из сп.). Приведены кривые УФ-спектров для **V, VI** и **VII** в сравнении с соответствующими производными антрахинона. Л. Яновская

7987. **Сравнение фенантридина с другими азаароматическими гетероциклами. Эйш, Гилман** (Comparison of phenanthridine with other *aza*-aromatic heterocycles. Eisch John, Gilman Henry), Chem. Revs, 1957, 57, № 3, 525—581 (англ.)

Обзор. Библ. 285 назв.

7988. **Синтез и антибактериальная активность некоторых алкил-3-фенантридинолов. Брадшер, Браун, Лик** (Synthesis and antimicrobial activity of some alkyl 3-phenanthridinols. Bradsher Charles K., Brown Frances C., Leake Preston H.), J. Organ. Chem., 1957, 22, N 5, 500—502 (англ.)

Нагреванием 2-ацетил- [т. пл. 100,5—101° (из петр. эф.)], 2-пропионил- [т. пл. 114—115° (из петр. эф.)] или 2-бутирил- [т. пл. 94—95° (из петр. эф.)]-амино-4-метоксибифенилов с избытком $POCl_3$ получены хлоргидраты 6-метил- (выход 78%, т. пл. 271° (разл.; из разб. HCl)), 6-этил- (т. пл. 211—211,5° (из CH_3OH-эф.)) и 6-пропил- (т. пл. 198—199°) -триметоксифенантридинов, деметилированных кипячением 10 час. со смесью CH_3COOH и 48%-ной HBr в (указаны т. пл. в °C (из C_3H_7OH)) 6-метил- (I) (305—306), 6-этил- (280—281) и 6-пропил- (231—232)-фенантридолы-3, не обладающие значит. антибактериальной активностью. Взаимодействием (15 мин., 150°) **I** с $(CH_3)_2SO_4$ в нитробензоле и обработкой продукта конц. HCl синтезирован хлорид 3-окси-5,6-диметилфенантридиния, выход 79%, т. пл. 245—246° (из разб. HCl). Исходный 2-амино-4-метоксибифенил (II) синтезирован р-цией 3-бром-4-метоксибифенила (III) с $NaNH_2$ в жидком NH_3, причем получается также *бис*-(4-метоксибифенилил)-амин (**IV**), и превращен диазометодом в азид, при нагревании которого образуется 2-метоксикарбазол, выход 63%, т. пл. 235—236° (из сп.). В охлажд. сухим льдом смесь, полученную из 29,2 *г* Na и 3 *л* NH_3 в присутствии 1,6 *г* $Fe(NO_3)_3$, постепенно вносят 158 *г* **III**, размешивают 5 час., добавляют 100 *г* NH_4Cl, затем 0,5 *л* эфира и 0,5 *л* C_6H_6, отгоняют NH_3, встряхивают с 5%-ной HCl, которую нейтрализуют NH_3 и извлекают CH_2Cl_2 **II**, выход 60%, т. кип. 163°/3—4 *мм*, т. пл. 41—43°; хлоргидрат, т. пл. 212—213°; в бензольно-эфирный маточный р-р пропускают HCl и получают **IV**, выход 58,7 *г*, т. пл. 168—169° (из C_3H_7OH). Л. Щукина

7989. **Синтез системы тиено-[3,2-b]-пиррола. Снайдер, Карпино, Зак, Миллс** (Synthesis of the thieno [3,2-b] pyrrole system. Snyder H. R., Carpino L. A., Zack J. F., Mills J. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2556—2559 (англ.)

С целью получения производных триптофана из соответствующих тиофеновых аналогов индола синтезирован тиено-[3,2-b]-пиррол (I), исходя из 3-нитро-2-метилтиофена (II) через 3-нитротенальбромид-2 (III) [из 1,1 *г* II, 2,8 *г* N-бромсукцинимида (**IV**), 0,01 *г* $(C_6H_5CO)_2O_2$ (V) и 25 *мл* CCl_4, 20-часовое кипячение, выход 75,8%, т. пл. 72,8—74° (из петр. эф.)]; из 1 моля **IV** и 1 моля II образуется 3-нитротенилбромид-2 (**IIIa**), выход 51,2%, т. пл. 60—62° (из петр. эф.); из **IIIa** получен 3-нитротенилацетат-2, т. пл. 58,5—60,5° (из петр. эф.), 3-нитротиофенальдегид-2 (**VI**) (через его диацетат), его азлактон [2-метил-4-(3-нитро-2-теналь)-оксазалон-5] (VII), 3-нитро-2-тиенилпировиноградную к-ту (**VIII**) (получена при 2-часовом кипячении **VII** с 1 н. HCl; выход 69%, т. пл. 191,5° (195—197°) (разл.; из CH_3COOH)] и тиено-[3,2-b]-пирролкарбоновую-2 к-ту (IX) (при восстановлении **VIII** действием $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и NH_4OH). Декарбоксилированием **IX** нагреванием в запаянной трубке (210—220°, 30 мин.) получен **I** [выход 36,6%, т. пл. 30—35° (сублимируется при 0,001 *мм*)]; идентифицирован ИК-спектром, приведены кривые. Исходя из 2-нитро-3-метилтиофена (**X**) через 2-нитро-3-тенилбромид (**XI**) [из 132 *г* **X**, 206 *г* **IV**, 0,8 *г* **V** в 200 *мл* $C_2H_4Br_2$, 3-часовое кипячение; выход 60%, т. кип. 110—147°/1,2—3 *мм*, т. пл. 63—65° (из петр. эф.); пиридиниевая соль, т. пл. 232—233° (разл.; из сп.)], 2-нитро-3-тениловый спирт (**XII**), 2-нитротиофенальдегид-3 (**XIII**) (окислением **XII** действием **IV**) и 2-метил-4-(2-нитро-3-теналь)-оксазолон-5 (**XIV**) [получен из **XIII** аналогично **VII**; выход 55,8%, т. пл. 196—198° (из CH_3NO_2)] синтезирована 2-нитро-3-тиенилпировиноградная к-та (**XV**) [получена из **XIV** аналогично **VIII** (3 час.), выход 51,3%, т. пл. 186° (разл.; из CH_3COOH)]. Восстановить **XV** в к-ту, изомерную **IX**, не удалось. 210 *г* 2-метилтиофенкарбоновой-5 к-ты прибавляют порциями по 1—2 *г* в течение 45 мин. к охлажд. до —12° р-ру 300 *г* HNO_3 (*d* 1,5) в 700 *мл* $(CH_3CO)_2O$, через 10 мин. фильтруют (фильтрат выливают на лед и получают 2-метил-3,5-динитротиофен, выход 8—15 *г*, т. пл. 97—99° (из петр. эф.)), осадок замешивают с 400 *мл* воды и 100 *г* льда и получают 2-метил-5-нитротиофенкарбоновую к-ту (**XVI**), выход 45,7%, т. пл. 180—181° (из сп., затем сублимируется при 160°/0,8 *мм*). Смесь 163 *г* **XVI**, 290 *г* хинолина и 6 *г* Cu-порошка нагревают в течение 55 мин. до 210°, охлаждают, прибавляют смесь 600 *мл* воды и 250 *мл* 85%-ной H_3PO_4 и перегоняют с паром. Дистиллат (5 *л*) подкисляют разб. HCl (1 : 1), охлаждают (~)°) и получают **II**, выход 55,5%, т. пл. 44—46° (из петр. эф.); при декарбоксилировании **XVI** с помощью $Hg(CH_3COO)_2$ выход **II** 46%. Р-р **III** в CCl_4 (из 16,5 *г* **II**, 66 час.) охлаждают (~ 0°), фильтруют, фильтрат выпаривают в вакууме, к остатку прибавляют 120 *мл* спирта, 150 *мл* воды и 20 *г* CH_3COONa, смесь кипятят 1,5 часа, прибавляют 50 *мл* конц. HCl, кипятят еще 45 мин., прибавляют 1 *л* насыщ. р-ра NaCl, извлекают эфиром и получают **VI**, выход 34,8%, т. кип. 113—127°/2—3 *мм*, семикарбазон, т. пл. 247—248° (из $HCON(CH_3)_2$). Смесь 6,3 *г* **VI**, 4,74 *г* $CH_3CONHCH_2COOH$, 0,2 *г* CH_3COONa и 13,7 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 1 час при ~ 100°, охлаждают (5—10°, ~ 5 час.) и получают **VII**, выход 64,7%, т. пл. 185—186° (из $CH_3COC_2H_5$). При кипячении 2 *г* **VII** в спирте и последующем выпаривании р-ра при 20° получен (по-видимому) этиловый эфир α-ацетамино-β-(2-нитротиенил-3)-акриловой к-ты, выход 1,3 *г*, т. пл. 150,5—152° (из сп.). К р-ру 3,5 *г* **VIII** в 33,5 *мл* воды и 23,5 *мл* конц. р-ра NH_4OH прибавляют р-р 30 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в 33,5 *мл* теплой воды, смесь нагревают 30 мин. при ~ 100°, фильтруют, осадок экстрагируют 20 *мл* горячего разб. р-ра NH_4OH, экстракт выпаривают в вакууме до начала кристаллизации, охлаждают, подкисляют конц. HCl и получают **IX**, выход 33,3%, т. пл. 197—198° (разл. из 50%-ного сп.); после хроматографирования 32,3 *мг* **IX** на H_2SiO_3 (элюирование $CHCl_3$, затем экстракция $CHCl_3$-р-ра разб. р-ром NaOH) получают 31,2 *мг* **IX**, т. пл. 203—204°. Из индолкарбоновой-2 к-ты аналогично **I** получен индол, выход 60%. **X** получен с выходом 46% прибавлением р-ра 100 *г* 3-метилтиофена в 200 *мл* CH_3COOH (15—20 мин., т-ра от —15°, до —12°) к смеси 200 *мл* CH_3COOH и 100 *г* HNO_3 (*d* 1,5). Смесь 161,5 *г* неочищ. **XI**, 161,5 *г* HCOONa и 1,7 *л* 50%-ного спирта кипятят в течение 2 час., прибавляют 200 *мл* конц. HCl, кипятят еще 1,5 часа, разбавляют 2 *л* воды, р-р насыщают NaCl, извлекают эфиром и получают **XII**, выход 55%, т. кип. 129—146°/0,6—0,8 *мм*, т. пл. 90—92° (из CH_3OH). Смесь 76,7 *г* неочищ. **XII**, 48 *г* $CaCO_3$, 85,2 *г* **IV** и 0,5 *л* CCl_4 кипятят в течение 3,5 час., охлаждают (~0°), фильтруют и из фильтрата выделяют **XIII** в виде двух фракций, т. кип. 84—87°/0,3 *мм* (выход 13,4%) и т. кип. 91—112°/0,3—0,9 *мм*, выход 46,5%, т. пл. 55,5—56,5° (из

петр. эф.-абс. эф. (1 : 1)); семикарбазон, т. пл. 265—266° (разл.; из $HCON(CH_3)_2$). В. Зарецкий

7990. Получение некоторых тринитрофенилпиразолов. Файнар, Херлок (The preparation of some trinitrophenylpyrazoles. Finar I. L., Hurlock R. J.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3024—3027 (англ.)

При действии нитрующей смеси (р-р 30 *мл* HNO_3 (*d* 1,42) в 30 *мл* конц. H_2SO_4 прибавляют к р-ру 5 *г* в-ва в 50 *мл* H_2SO_4) на 1-фенилпиразол (I) получают: при 12° (30 мин.) 1-*n*-нитрофенилпиразол (II), выход 86%; при 22° (16 час.) 1-*n*-нитрофенил-4- нитропиразол (III), выход 76% и при 100° (30 мин.) 1-(2,4-динитрофенил)-4-нитропиразол (IV), выход 82,7%, т. пл. 159—161,5° (из сп.). IV образуется также при нитровании (100°, 30 мин.) следующих замещ. пиразолов (перечисляются заместители и выход IV в %): 1-*o*-нитрофенил (V), 73; II, 84; 1-*o*-нитрофенил-4-нитро-(VI), 70,5; III, 84; 1-фенил-4-нитро (VII), 85. Из VII (12°, 30 мин.) получают III, выход 84%. При нитровании (22°, 16 час.): II переходит в III, выход 74%; V в VI, выход 66%; 1-*м*-нитрофенилпиразол (VIII) в 1-*м*-нитрофенил-4-нитропиразол (IX), выход 73%, и 1-(2,4-динитрофенил)-пиразол (X) в IV, выход 64%. Нитрование (100°, 30 мин.) VIII или IX приводит к 1-(3,4-динитрофенил)-4-нитропиразолу (XI), выход 57 и 72% соответственно, т. пл. 140—141° (из сп.). Строение IV доказано расщеплением (CH_3ONa в CH_3OH) в 4-нитропиразол (XII) и 2,4-динитропиразол, а также синтезом при прибавлении по каплям р-ра 1,8 *г* 1-хлор-2,4-динитробензола в 20 *мл* спирта к р-ру 1 *г* XII и 1 *экв* KOH в 20 *мл* спирта, выход IV 44,7%. Замещение одной из NO_2-групп на NH_2-группу при нагревании XI с 2,4 н. спиртовой NH_3 (трубка, 100°, 2 часа) с последующим диазотированием амина и выливанием диазораствора в H_3PO_2 приводит к образованию III, что устанавливаст положение *n*-нитрогруппы в XI. Окончательное строение XI доказано встречным синтезом. 5 *г* III в 200 *мл* спирта, содержащих 20 *мл* NH_4OH (*d* 0,880) нагревают при 40°, пропускают 15 мин. H_2S, кипятят 30 мин., фильтрат охлаждают, полученные кристаллы экстрагируют 250 *мл* горячей 16%-ной HCl, р-р подщелачивают NH_4OH и получают 1-*n*-аминофенил-4-нитропиразол (XIII), выход 69%, т. пл. 190—191° (из сп.). К 10 *г* ацетильного производного XIII (т. пл. 274—275°) в 160 *мл* CH_3NO_2 медленно прибавляют при $\sim$20° 20 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) в 80 *мл* CH_3NO_2 и через 2 часа выливают на лед, выход 1-(4-ацетамидо-3-нитрофенил)-4-нитропиразола 93,5%, т. пл. 215—216° (из CH_3COOH), который при гидролизе кипящей HCl (*d* 1,18) дает 1-(4-амино-3-нитрофенил)-4-нитропиразол (XIV), выход 97,3%, т. пл. 249—250° (из CH_3COOH). При окислении XIV в CF_3COOH 30%-ной H_2O_2 получают XI. При обработке диазораствора XIV H_3PO_2 выделяют IX. При аналогичной обработке из XIII получают VII. Эквимолярные кол-ва $Na(NO_2)C(CHO)_2 \cdot H_2O$ и $C_6H_5NHNH_2 \cdot HCl$ (XV) или его *o*-, *м*-, *n*-мононитропроизводного кипятят 30 мин. в 80%-ном спирте и выделяют соответственно VII, т. пл. 124—130° (из сп.); VI, т. пл. 151—152,5°; IX, т. пл. 155—156°, и III, т. пл. 149—150° (все из сп.). 1,1,3,3-тетраэтоксипропан и XV (по 0,2 моля) в 150 *мл* спирта кипятят 30 мин. и далее выделяют (см. J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 3997) I, выход 90,6%, т. кип. 74°/0,05 *мм*. Аналогично, применяя нитро-XV получают V, выход 83,2%, т. пл. 88—89°; VIII, выход 88,2%, т. пл. 94—95°; II, выход 85%, т. пл. 169—170°, и X, выход 73,4%, т. пл. 109—110° (все из сп.). III, VI, IX, IV, X и XI дают окраски в ацетоне при прибавлении 5%-ного водн. р-ра NaOH (см. Ber., 1891, 24, 971 и Ind. Engng Chem. Analyt, 1935, 7, 190). Мононитропиразолы окраски не дают. Б. Дубинин

7991. Синтез 1-(4'-сульфофенил)-3-метил-5-пиразолона из натриевой соли ацетоуксусной кислоты. Левин П. А., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 5, 1374—1376

С целью замены дефицитного ацетоуксусного эфира осуществлен синтез 1-(4'-сульфофенил)-3-метилпиразолона-5 (I) конденсацией 4-сульфофенилгидразина (II) с Na-соль ацетоуксусной к-ты (III). Р-р III (получен из 0,028 моля дикетена и 0,06 моля 12%-ного р-ра NaOH при 5—8°) медленно прибавляют к суспензии 0,025 моля II в 45 *мл* воды, перемешивают 4 часа, подкисляют HCl (к-той) до pH 2 (повторяют еще 3 раза), получают 3 *г* осадка и 90 *мл* фильтрата, в которых определены I, выход 38%, 4-сульфофенилгидразон ацетона, выход 39,6% и 10,5% II, невошедшего в р-цию или образовавшегося в результате побочных р-ций. Ю. Розанова

7992. 3,5-диоксо-1,2-дифенилпиразолидины. 4-окси- и некоторые 4-алкокси- и 4-алкиламино-аналоги. Хаммонд, Фишер, Морган, Таннер, Франклин (3 : 5-dioxo-1 : 2-diphenylpyrazolidines. The 4-hydroxy- and certain 4-alkoxy- and 4-alkylamino-analogues. Hammond K. M. (Mrs.), Fisher N., Morgan E. N., Tanner E. M. (Miss), Franklin C. S.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1062—1067 (англ.)

Взаимодействием алкокси- и аминомалоновых эфиров с гидразобензолом (I) синтезированы 4-окси-, алкокси- и аминопроизводные 1,2-дифенилпиразолидиндиона-3,5 (II). 0,04 моля диметилового эфира тетрагидропиранилоксималоновой к-ты смешивают с 0,04 моля I и р-ром $NaOC_2H_5$ (из 0,04 *г-атома* Na и 150 *мл* абс. спирта). После отгонки спирта остаток нагревают в вакууме (160—170°, 2 часа), экстрагируют эфиром и водой, водн. слой обрабатывают 0,05 моля CH_3COOH и выделяют 4-тетрагидропиранилокси-II, выход 46%, т. пл. $\sim$ 60°. Р-р 8,5 *г* последнего в 250 *мл* абс. спирта обрабатывают 0,15 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и через 12 час. получают 3,75 *г* 4-окси-II $\cdot$ C_2H_5OH, т. пл. 201—203° (разл.), который после перекристаллизации из $CH_3OCH_2CH_2OH$ и сушки в высоком вакууме (100°, 1 час) дает 4-окси-II, т. пл. 211—213° (разл.). При конденсации диэтилового эфира метоксималоновой к-ты с I в аналогичных условиях выделяют 3-окси-4-метоксипроизводное 1,2-дифенилпиразолинона-5 (III), выход 58%, т. пл. 130—131° (из водн. сп.), из которого обработкой CH_2N_2 получают 3,4-диметокси-III, т. пл. 173—174° (из водн. сп.). При перекристаллизации 3-окси-4-метокси-III из водн. CH_3COOH и $CH_3OCH_2CH_2OH$ образуется 4-метокси-II, т. пл. 248—250° (разл.). Аналогично получают 3-окси-4-этокси-III, выход 40%, т. пл. 148—150° (из водн. сп.), 3-метокси-4-этокси-III, т. пл. 98—99° (из водн. CH_3OH) и 4-этокси-II, т. пл. 240—242° (разл.; из $CH_3COC_2H_5$). 4-*н*-пропокси-II, т. пл. 228—229° (разл.; из $CH_3COC_2H_5$). 4-*н*-бутокси-II, т. пл. 242—244° (разл.; из $CH_3COC_2H_5$) образуются непосредственно при конденсации I с диэтиловыми эфирами *н*-пропоксималоновой к-ты (т. кип. 72—74°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4228) и *н*-бутоксималоновой к-ты (т. кип. 119—120°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4253), полученных взаимодействием этиловых эфиров соответствующих алкоксиуксусных к-т с $CO(OC_2H_5)_2$ в присутствии $NaOC_2H_5$. 4-*н*-бутокси-II дает с CH_2N_2 3-метокси-4-*н*-бутокси-III, т. пл. 91—92° (из петр. эф.). К суспензии 0,1 моля II в 500 *мл* воды и 0,5 моля CH_3COONa прибавляют при 5° 250 *мл* $CHCl_3$ и 0,1 моля водн. р-ра хлористого фенилдиазония, через 2 часа $CHCl_3$-слой упаривают досуха и выделяют 4-фенилазо-II (IV), выход 94%, т. пл. 184—186° (из сп.). Р-р 3,5 *г* IV в 60 *мл* абс. спирта гидрируют над 1 *г* 15%-ного Pd/C и получают 1,8 *г* 4-амино-II, т. пл. 229—230° (разл.); изопропилиденовое производное, т. пл. 201° (разл.; из CH_3OH); ацетильное производное, т. пл. 190° (из бзл.) получено при действии $(CH_3CO)_2O$ на 4-амино-II и при восстановлении IV Zn в смеси CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$. Суспензию Na-производного диэтилового эфира диметиламиномалоновой к-ты (из 1,2 *г* NaH и 10,2 *г* эфира в 100 *мл* ксилола)

кипятят 2 часа с р-ром 9,2 *г* I в 50 *мл* ксилола, смесь экстрагируют водой и при подкислении разб. HCl выделяют 4-диметиламино-II (V), т. пл. 196—197° (разл.; из водн. CH_3COOH). 4-N-бензил-N-метиламино-II (VI), т. пл. 179—180° (разл.; из $CH_3COC_2H_5$) и 4-N-бензил-N-*н*-бутиламино-II (VII), т. пл. 184—185° (разл.) получают в аналогичных условиях при конденсации I с диэтиловыми эфирами N-бензил-N-метил- и N-бензил-N-*н*-бутиламиномалоновой к-ты (т. кип. 149—150°/0,3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4845), приготовленных из броммалонового эфира и соответствующих аминов. Из 5,6 *г* VI при гидрировании над 2 *г* 10%-ного Pd/C в 100 *мл* спирта получают 2,7 *г* 4-метиламино-II, т. пл. 171—173° (разл.). Аналогично VII превращают в 4-*н*-бутиламино-II, т. пл. 190—191° (разл.). При обработке суспензии 5 *г* V в эфире, содержащем немного CH_3OH, эфирным р-ром CH_2N_2 (выдержка 12 час. при ~20°) выделяют 1,6 *г* бетаина, т. пл. 267—268° (разл.) (из $CH_3OCH_2CH_2OH$). Для полученных соединений сняты ИК- и УФ-спектры. Описан также синтез диэтилового эфира бензилоксималоновой к-ты (VIII). Взаимодействием смеси бензилового спирта и KOH в ксилоле (после азеотропной отгонки воды) с $ClCH_2COOC_2H_5$ при 120° получают бензилоксиуксусную к-ту, т. кип. 149—151°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5280; этиловый эфир к-ты, приготовленный с выходом 92%, т. кип. 100—102°/1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4970 конденсируют с $(COOC_2H_5)_2$ в присутствии NaH в эфире и получают VIII, т. кип. 134—138°/0,4 *мм*, $n^{21}D$ 1,4915; диамид, т. пл. 226° (разл.; из сп.). В. Яшунский

7993. **Улучшенный метод получения 3-, 5- или 3,5-замещенных гидантоинов. Смит, Урну** (Improved procedure for preparing 3-, 5-, or 3,5-substituted hydantoins. Smith Albert C. Jr, Unruh Cornelius C.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 4, 442—444 (англ.)

Первичные амины или NH_3 реагируют с α-изоцианатокарбоновыми эфирами $OCNCHRCOOC_2H_5$ (I) с образованием гидантойных эфиров $R'NHCONHCHRCOOC_2H_5$ (II) или амидов, которые 6 н. HCl циклизуются в соответствующие гидантоины R'NCONHCHRCO (III). В кипящую смесь 55 *г* $CH_3CH_2CH(NH_2 \cdot HCl)COOC_2H_5$ и 250 *мл* абс. толуола пропускают 8,3 часа сильный ток фосгена, при перегонке получают I ($R = C_2H_5$), выход 75%, т. кип. 64—67°/4 *мм*. В суспензию 175 *г* α,α'-диаминосебациновой к-ты (IV) в 2 *л* CH_3OH пропускают без охлаждения сухой HCl до растворения осадка и затем упаривают током сухого воздуха, высушивают в вакуум-эксикаторе над P_2O_5, растворяют в 500 *мл* спирта, осветляют углем, прибавляют понемногу 1 *л* эфира и быстро отфильтровывают 80 *г* дихлоргидрата диметилового эфира IV, кристаллы (из теплого сп.). Из 32,5 *г* последнего аналогично I ($R = C_2H_5$) получают 13,7 *г* диметилового эфира α,α'-диизоцианатосебациновой к-ты, т. кип. 192—194°/1 *мм*. Охлаждением регулируют р-цию амина или NH_3 с I в абс. C_6H_6 и отделяют II. 1 ч. II и 3—5 ч. 6 н. HCl нагревают 15—20 мин. чуть ниже т-ры кипения и получают, иногда после упаривания, III (перечисляются R, R', выход II в %, т. пл. в °C (из сп.), т. пл. III): H, H, 95, 135—137, 220—222 (выход 58%); H, CH_3 (метиламид вместо II), —, 184,5—185,5, —; C_2H_5, H, —, 96—98, 119,5—120,5; H, $CH_3(CH_2)_{10}CH_2$ (N-лаурилуреидоацетамид (?)), —, —, 97—100; H, $HOCH_2CH_2$, 91, 71—73, 98—101. Получен также диметиловый эфир α,α'-диуреидосебациновой к-ты, т. пл. 176—180° (из сп.), и из него гексаметилен-*бис*-(5-гидантоин), т. пл. >250°. Б. Дубинин

7994. **Некоторые эфиры 4(5)-оксиметилимидазола. Кулёв Л. П., Скрипова Л. Л.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 5, 1392—1395

При взаимодействии хлоргидрата 4(5)-хлорметилимидазола (I) с алкоголятами синтезированы β-нафтиловый (II), α-нафтиловый (III), *о*-нитрофениловый (IV); *м*-нитрофениловый (V), *п*-нитрофениловый (VI), 2,4-динитрофениловый (VII), аминоэтиловый (VIII), диметиламиноэтиловый (IX) и диэтиламиноэтиловый (X) эфиры 4(5)-оксиметилимидазола и установлено, что их физиологич. активность сравнительно невелика. К C_2H_5ONa (из 1,37 *г* Na и 100 *мл* абс. сп.) прибавляют 8,66 *г* β-нафтола в 50 *мл* абс. спирта, перемешивают 2 часа, прибавляют р-р I в спирте, нагревают (50°, 1 час), после выдержки фильтруют, маточный р-р упаривают, прибавляют 50 *мл* 2н. HCl, получают хлоргидрат II, выход 38,2%, т. пл. 266—268°; основание, т. пл. 108—110° (из сп.); пикрат, т. пл. 173—174°. Аналогично получают III, выход 65,38%, т. пл. 69—70° (из 50%-ного сп.); хлоргидрат, т. пл. 78—80°; пикрат, т. пл. 120—122°. Смесь 8,5 *г* *о*-$NO_2C_6H_4ONa$ (XI) в 50 *мл* абс. спирта и 3,82 *г* I в 80 *мл* абс. спирта нагревают (50°, 1 час), через 4—5 час. фильтруют, маточный р-р подкисляют, упаривают, к остатку прибавляют 30 *мл* воды и 7 *мл* 6 н. HCl, извлекают эфиром избыток XI, упаривают, получают хлоргидрат IV, выход 62%, т. пл. 65°; пикрат, т. пл. 135—140°. Аналогично получают: хлоргидрат V, выход 36,2%, т. пл. 168—169°: пикрат, т. пл. 181—182° (разл.); VI, выход 21,97%, т. пл. 123—124°; хлоргидрат (XII), т. пл. 181—183°; пикрат, т. пл. 170—175°: хлоргидрат VII, т. пл. 70—72°; пикрат, т. пл. 158°. К 20 *мл* 0,05 н. HCl прибавляют 25 *г* чугунных стружек, нагревают до 60—65°, к смеси прибавляют 2,19 *г* XII, выдерживают (8 час.), фильтруют, из осадка горячим спиртом извлекают *п*-аминофениловый эфир 4(5)-оксиметилимидазола, выход 57%, т. пл. 112—114°; хлоргидрат, т. пл. 213° (из воды); пикрат, т. пл. 204—206°. К 15 *г* $HO(CH_2)_2NH_2$ порциями прибавляют 2,3 *г* Na, алкоголят растворяют в абс. спирте, приливают р-р 7,65 *г* I в спирте, нагревают (40—45°, 30 мин.), выдерживают, добавляют HCl (к-ты), фильтруют, маточный р-р упаривают, получают VIII; пикрат, выход 91,9%, т. пл. 108—110°; хлоргидрат, т. пл. 165°. Аналогично получают IX; пикрат, выход 77,19%, т. пл. 85—90°, и X; пикрат, т. пл. 181—183°; хлоргидрат, т. пл. 88—90°. Р. Глушков

7995. **Эфиры 4(5)-нитроимидазол-5(4)-карбоновой кислоты. Кулёв Л. П., Рожков А. М.**, Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 5, 1389—1391

С целью изучения антибактериальной активности (АБА) из 4(5)-нитроимидазолкарбоновой-5(4) к-ты (I) синтезированы ее метиловый (II), этиловый (III), *н*-пропиловый (IV), *н*-бутиловый (V), изоамиловый (VI), *н*-гексиловый (VII), бензиловый (VIII) и имидазолилметиловый (IX) эфиры. Последний обладает наиболее выраженной АБА на сульфамидоустойчивые штаммы некоторых микробов. Эфиры I не образуют солей и комплексных соединений с минер. и органич. к-тами. Смесь 3 *г* I, 57 *мл* абс. CH_3OH и 3 *г* H_2SO_4 (*d* 1,84) кипятят 1 час, упаривают до половины объема, получают II, выход 59,6%, т. пл. 212—213° (из воды). Аналогично получают III—VII (соответственно приведены выход в % и т. пл. в °C): 55,5, 207—208; 52,2, 179—180; 49,1, 182; 52,6, 203—204; 47,9, 173—174. 4 *г* I перемешивают с 4 *г* H_2SO_4 до образования однородной пасты, медленно прибавляют 76 *г* $C_6H_5CH_2OH$, нагревают (~100°, 8 час.), отделяют верхний слой и CCl_4 высаживают VIII, выход 49,2%, т. пл. 200—201° (из водн. ацетона). Р-р $AgNO_3$ в 150 *мл* горячего спирта прибавляют к р-ру 5 *г* I в 95 *мл* спирта, получают Ag-соль, I, выход 94%, т. разл. >300°. Смесь 5,1 *г* последней, 75 *мл* абс. CH_3OH и 1,4 *г* хлоргидрата 4(5)-хлорметилимидазола нагревают (~100°, 3 часа), фильтруют, маточный р-р упаривают, остаток растворяют в спирте и CCl_4 высаживают IX, выход 91,3%, т. пл. 153—154° (из сп.-эф.). Р. Глушков

7996. **Получение 4(5)-нитроимидазол-5(4)-карбоновой кислоты из технического 4(5)-оксиметилимидазола. Кулёв Л. П., Гирева Р. Н.**, Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 5, 811—813

В связи с поиском удобного метода синтеза 4(5)-нитроимидазолкарбоновой-5(4) к-ты (I) осуществлено превращение инвертированного сахара (II) в I через стадию образования сульфата 4(5)-оксиметилимидазола (III, IV — основание). К р-ру 935 *мл* 25%-ного NH_3 постепенно прибавляют 222 *г* $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, 150 *мл* 30%-ного HCHO, 615 *мл* воды и р-р II (получен при нагревании р-ра 180 *г* сахарозы в 1 *л* воды с 5 *мл* конц. H_2SO_4), смесь нагревают (90—95°, 2 часа) при пропускании воздуха, продолжая пропускать (~20°, 6—8 час.) воздух, и при 10° отсасывают Cu-комплекс **IV**, который промывают водой и суспендируют в 600 *мл* воды, массу подкисляют при 40—50° H_2SO_4 (1 : 3) до pH ~ 5, после выдержки осаждают CuS при 40—50° и pH ~5 прибавлением 30%-ного р-ра Na_2S, фильтруют, маточный р-р упаривают до 600—700 *мл*, вновь фильтруют, к маточному р-ру прибавляют 20—40 *г* угля и 2—3 *г* $Na_2S_2O_4$, кипятят 10—15 мин., фильтруют, упаривают в вакууме почти досуха, получают **III**, выход 34,4—50%. В смесь 81 *мл* дымящей HNO_3 и 207 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,84) при т-ре <30° вносят небольшими порциями 119 *г* сухого технич. **III** (содержит 39,9 *г* чистого **III**), выдерживают 6 час. при 39—40°, затем 10 час. при 41—42°, массу нагревают (~100°) до прекращения выделения окислов азота, добавляют 10—15 *мл* HNO_3 (*d* 1,4), р-р упаривают до 2/3 исходного объема, выливают в 750 *мл* ледяной воды, выдерживают 8—10 час., получают **I**, выход 84,2%, т. пл. 304—305° (в запаянном капилляре). Р. Г.

7997. Получение производных хиназолина циклизацией ароматических ортоцианациламинов в щелочной, спиртовой или фенольной среде. Часть I. 4-RO-замещенные хиназолины. Брёкинк, Крол, Веркаде, Вепстер (Preparation of quinazoline derivatives through ring-closure of aromatic orthocyanoacylamino compounds in alkaline alcoholic or phenolic medium. I. 4-RO-substituted quinazolines. Breukink K. W., Krol L. H., Verkade P. E., Wepster B. M.), Recueil trav. chim., 1957, **76**, № 5, 401—414 (англ.)

Найдено, что *о*-цианациланилиды *о*-NCC_6H_4NHCOR (**I**, где **а** R = H, **б** R = CH_3, **в** R = C_6H_5) при нагревании с алкоголятами (или фенолятом) Na в соответствующем спирте или феноле (R′OH) циклизуются в 4-алкокси(фенокси)-хиназолины общей ф-лы *о*-C_6H_4N=CRN=COR′ (**II**) через промежуточное образование *о*-R′OC(=NH)C_6H_4NHCOR. 2-циан-1-ацетиламинонафталин (**III**) аналогично образует с высоким выходом 4-метокси-2-метилбензо-(h)-хиназолин (**IV**), в то время как изомерный 1-циан-2-ацетиламинонафталин дает только продукт деацетилирования. Легко идут р-ции циклизации и с 4-хлор-**Iб**. Строение **II** (**а** R = H, R′ = CH_3; **б** R = R′ = CH_3; **в** R = CH_3, R′ = C_2H_5; **г** R = CH_3, R′ = C_6H_5) доказано превращением с разб. HCl в 4-окси- и 2-метил-4-оксихиназолины соответственно, а также встречным синтезом **IIа**. 6,1 *г* *о*-цiананилина (т. пл. 49—50°; пикрат, т. пл. 108—109°) в 75 *мл* абс. эфира и 8,5 *мл* $HCOOCOCH_3$ (~20°, 24 часа) дают **Iа**, выход 92%, т. пл. 130,5—131,5° (из бзл.-петр. эф., 1 : 1). Кипятят 5 *г* **Iа** в 75 *мл* 0,05 н. CH_3ONa в абс. CH_3OH, после 2,3 и 3,5 часа прибавляют соответственно 5, 5 и 10 *мл* 0,5 н. CH_3ONa в CH_3OH, после 4 час. отгоняют CH_3OH в вакууме и эфиром извлекают 4,83 *г* смеси **IIа** и *о*-цiананилина (**V**), т. кип. 136—140°/18 *мм*, которую обрабатывают (~ 20°, 24 часа) 50 *мл* петр. эфира и отделяют **V**, выход 42%. Р-р упаривают в вакууме, к остатку в 50 *мл* CH_3OH прибавляют 4 *г* пикриновой к-ты в 25 *мл* CH_3OH и как можно быстрее отфильтровывают пикрат **IIа**, выход 40%, т. пл. 175,5—176,5° (из толуола), из которого LiOH выделяет **IIа**, т. кип. 127—128°/11 *мм*, т. пл. 35—36°. Из 4-хлорхиназолина и 1 н. CH_3ONa в CH_3OH получают **IIа**, выход 75%. Аналогично **IIа** из 5 *г* **Iб** и 100 *мл* р-ра CH_3ONa (добавление 5 и 10 *мл* 0,5 н. CH_3ONa через 2 и 4 часа) через 5 час. выделяют 5,2 *г* продукта, т. кип. 136—138°/16 *мм*, из которого получают **V**, выход 8%. Из остатка отгоняют петр. эфир и получают **IIб**, выход 85%, т. пл. 36—37° (тригидрат; из CH_3OH + вода); безводн. **IIб**, т. пл. 34—35°; пикрат, т. пл. 170—171,5° (из толуола); аналогично **IIб** из 4 *г* **Iб** и 50 *мл* 0,05 н. C_2H_5ONa в абс. спирте (добавление 5 и 10 *мл* 0,5 н. C_2H_5ONa через 3 и 5 час.) через 6 час. выделяют **V**, выход 12%, и **IIв**, выход 82%, т. пл. 39,5—40° (моногидрат; из разб. сп.); пикрат, т. пл. 178—179,5° (из толуола). 5 *г* **Iб** и C_6H_5-CH_2ONa (из 0,35 *г* Na и 50 *мл* $C_6H_5CH_2OH$) нагревают 20 час. при 120°, отгоняют бо́льшую часть р-рителя в вакууме, прибавляют 250 *мл* 20%-ного спирта и получают **II** (R = CH_3, R′ = $C_6H_5CH_2$), выход 70%, т. пл. 65,5—66° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 147,5—148,5° (из толуола). Из водно-спирт. маточного р-ра выделяют **V**, выход 21%. 2,5 *г* **Iб** и C_6H_5ONa (из 0,2 *г* Na и 25 *г* фенола) нагревают (125°, 20 час.), отгоняют в вакууме, остаток обрабатывают 100 *мл* 2 н. NaOH и выделяют **IIг**, выход 89%, т. пл. 71—83° (моногидрат; из CH_3OH + вода); безводн., т. пл. 71—71,5°. 4 *г* **V**, 5,8 *г* C_6H_5COCl и 4,8 *г* безводн. K_2CO_3 в 100 *мл* абс. эфира кипятят 2 часа, отгоняют эфир и водой выделяют **Iв**, выход 80%, т. пл. 159—160° (из CH_3OH). 5 *г* **Iв** и 90 *мл* 0,1 н. CH_3ONa в CH_3OH кипятят 6 час., отгоняют в вакууме и эфиром выделяют **V**, выход 25%, и **II** (R = C_6H_5, R′ = CH_3), выход 67%, т. кип. 189—191°/3 *мм*, т. пл. 65,5—66° (из разб. CH_3OH); пикрат, т. пл. 174—174,5° (из толуола). Основание с разб. HCl дает с колич. выходом 4-окси-2-фенилхиназолин. 4-хлор-2-йоданилин (**VI**) получен ранее описанным методом (Dalns F. B. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1918, 40, 930) из 4-хлоранилина, выход 62%, т. пл. 40,5—41,5° (из петр. эф.). 23 *г* $Cu_2(CN)_2$ в 21 *г* сухого C_5H_5N нагревают до образования гомогенного плава, добавляют 55 *г* **VI**, повышают т-ру до наступления экзотермич. р-ции (охлаждение), затем нагревают (170°, 1,5 часа), охлаждают, прибавляют конц. р-р NaCN, осадок сушат и экстрагируют C_6H_6 4-хлор-2-цiананилин (**VII**), выход 76%, т. кип. 158—159°/10 *мм*, т. пл. 95—95,5° (из бзл. и петр. эф.), строение которого доказано превращением в 5-хлорантраниловую к-ту при нагревании с 2 н. NaOH. 5 *г* **VII** в 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (50°, 2 часа и выливание в 50 *мл* воды) дают 4-хлор-**Iб**, выход 95%, т. пл. 149,5—150,5° (из бзл.-петр. эф.). 4 *г* последнего в 30 *мл* 0,04 н. CH_3ONa в CH_3OH кипятят 1 час, отгоняют р-ритель и эфиром выделяют 6-хлор-**IIб**, выход 95%, т. кип. 155—156°/12 *мм*, т. пл. 79—80° (из петр. эф.); пикрат, т. пл. 168—169,5° (из бзл.). Аналогично с C_2H_5ONa получают 6-хлор-**IIв**, выход 96%, т. кип. 160—161°/13 *мм*, т. пл. 98,5—99,5°; пикрат, т. пл. 188—189°. К гомогенному плаву 3,5 *г* $Cu_2(CN)_2$ и 3,3 *мл* C_5H_5N прибавляют 25 *г* $C_6H_5NO_2$ и 9,6 *г* 2-бром-α-ацетонафталида, нагревают (180—190°, 2 часа), отгоняют р-ритель с паром и кипящим спиртом выделяют **III**, выход 78%, т. пл. 219,5—220,5°. Из 2,5 *г* **III** в 75 *мл* 0,1 н. CH_3ONa в CH_3OH (кипячение 30 час.) получают **IV**, выход 80%, т. пл. 119—120° (из CH_3OH).

Б. Дубинин

7998. N-алкилфеназиноны. V. Серебряный С. Б., Укр. хим. ж., 1957, **23**, № 3, 358—361

Для исследования противотуберкулезного действия синтезированы гомологи и аналоги пиоцианина — производные 10-алкилфеназинона-1 (**I**). Взаимодействием производных феназинола-1 (**II**) с $(CH_3O)_2SO_2$ (**III**), $(C_2H_5O)_2SO_2$ (**IV**), *о*-$NO_2C_6H_4SO_3C_2H_5$ (**V**) или же с *п*-$CH_3C_6H_4SO_3C_2H_5$ (**VI**) получают четвертичные соли (ЧС), переходящие при действии разб. р-ра щелочи в **I**. Метилсульфометилаты и этилсульфоэтилаты получают нагреванием **II** и **III** в запаянной трубке (100°,

10—15 мин.) или II и IV (130—140°), ЧС отфильтровывают и промывают C_6H_6 или же добавляют воду, II отфильтровывают, III или IV экстрагируют C_6H_6 и при добавлении к водн. р-ру избытка 10%-ной щелочи образуется I, которые очищают промыванием их р-ра в $CHCl_3$ 2%-ной щелочью, экстракцией 3%-ной HCl и выделением водн. аммиаком. Смесь II с 2—3-кратным кол-вом V нагревают (125°, 0,5—1,5 ча-

а R = R″ = CH_3, R′ = H; б R = C_2H_5, R′ = H, R″ = CH_3; в R = CH_3, R′ = H, R″ = C_2H_5; г R = R″ = C_2H_5, R′ = H; д R = *изо*-C_3H_7, R′ = H, R″ = C_2H_5; е R = *трет*-C_4H_9, R′ = = H, R = ″C_2H_5; ж R = H, R′ = Cl, R″ = C_2H_5; з R = Cl, R′ = H, R″ = C_2H_5; и R = Br, R′ = = H, R″ = C_2H_5; к R = H, R′ = Br, R″ = C_2H_5; л R = OH, R′ = H, R″ = C_2H_5

са), экстрагируют попеременно C_6H_6 и 15%-ной HCl, кислый р-р подщелачивают 10%-ной щелочью и получают I. Из 0,5 *г* 8-метил-II (IIа) и 2,5 *мл* III получили 0,77 *г* ЧС, превращенной в Iа, выход 90%, т. пл. 123—124° (разл.). Из 0,5 *г* 8-этил-II (IIб) и 2,5 *мл* III получают Iб; дигидрат, выход 63%, т. пл. 120—123° (разл.; из воды). Из 2,7 *г* IIа и 13,5 *мл* IV (110—120° до растворения, 135—140°, 10 мин.) получают Iв, выход 46%, т. пл. 160—162° (разл.; из воды), возвращено 0,7 *г* IIа. Из 1,2 *г* IIб и 6 *мл* IV получают Iг, выход 28%, т. пл. 170° (разл., из воды); возвратилось 0,6 *г* IIб. Из 0,3 *г* 8-изопропил-II и 0,6 *г* V (125°, 1 час) получают Iд, выход 46%, т. пл. 180—181° (разл.; из бзл.-лигр., 1 : 6). Из 0,3 *г* 8-*трет*-бутил-II и 0,6 *г* V (нагревание 45 мин.) получают Iе, выход 44%, т. пл. 182—185° (разл.; из бзл.-лигр., 1 : 7). Из 0,4 *г* 7-хлор-II и 1,2 *г* V (120—125°, 1,5 часа) получают Iж, выход 35%, т. пл. 185—186° (разл.; из бзл.). Из 0,8 *г* 8-хлор-II (IIв) и 4 *мл* IV (135—140°, 15 мин.) получают Iз, выход 6,2%, т. пл. 191—193° (разл.; из бзл.-лигр.); вернулось 0,63 *г* IIв. Из 0,53 *г* IIв и 1,06 *г* V (125°, 1 час) получают Iз, выход 37%; возвращено 0,05 *г* IIв. Из 0,3 *г* 7-бром-II и 0,6 *г* V (125°, 1 час) получают Iк, выход 27%, т. пл. 195—197° (разл.; из бзл.). Из 0,5 *г* 8-окси-II (IIг) и 2,5 *г* VI (135—140°, 2,5 часа), после экстракции C_6H_6, подщелачивания 10%-ным р-ром NaOH, подкисления CH_3COOH до pH 5—6 и экстрагирования $CHCl_3$, получают Iл, выход 44%, четкой т-ры плавления не имеет (из бзл.). Нагреванием до кипения водн. р-ра этил-*п*-толуолсульфоната IIг и добавлением избытка насыщ. р-ра KJ получают мол. соединение Iл с ЧС IIг, т. разл. 225°. Iи, выход 24%, т. разл. 200—203°. Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 19223. Р. Окунев

7999. Синтез производных имидазо-[4,5-b]-пиразина и имидазолино-[1,2-а]-пиразина. Новая циклическая система. Мартен, Тарасейская (Synthese de derivés de l'imidazo [4,5-b] pyrazine et de l'imidazolino [1,2-*a*] pyrazine (Nouveau système cyclique). **Martin R. H., Tarasiejska Z.**), Bull. Soc. chim. belges, 1957, 66, № 1—2, 136—150 (франц.; рез. англ.)

Описан синтез аналогов природных пуриновых оснований: 5,6-дифенилимидазолино-[1,2-а]-пиразина (I), 5,6-дифенилимидазо-[4,5-b]-пиразина (II) и 2-замещ. производных II. Синтез I осуществлен по схеме (здесь и далее R = 5,6-дифенилпиразин): 2-бром-R (III) [или 2-хлор-R (IIIа) или 2-меркапто-R (IIIб)] + $H_2NCH_2CH_2OH$ (IV) → 2-(β-оксиэтиламино)-R (V) → I. Синтез II осуществлен по схеме: 2-окси-3-нитро-R (VI) → 2,3-дихлор-R (VII) → (2,3-дибром-R (VIII)) → 2,3-диамино-R (IX) II. 0,09 моля P_2S_5 в 120 *мл* пиридина кипятят 1 час с 0,06 моля 2-окси-R (X), отгоняют ~80 *мл* пиридина, прибавляют 120 *мл* воды (80°), через ~ 12 час. фильтруют, осадок обрабатывают р-ром 0,18 моля Na_2CO_3 и 0,6 моля $Na_2S_2O_4$ в 90 *мл* воды и вытяжку подкисляют в горячем виде CH_3COOH; при кристаллизации осадка из спирта получают 4,8 *г* смеси X и IIIб; в небольшом опыте получен чистый IIIб, т. пл. 165° (разл.; из сп.). Смесь 2 *г* III, 5 *мл* IV и 10 *мл* спирта нагревают 20 час. в запаянной трубке при 125°, упаривают в вакууме и остаток многократно растирают с водой; получают V, выход 80,5%, т. пл. 140,5—141,5° (из бзл.). В аналогичных опытах с IIIа и IIIб выход V составляет 60% и 15%. Р-р 1 *г* V в 5 *мл* $SOCl_2$ кипятят 15 мин., отгоняют избыток $SOCl_2$ и остаток растирают с C_6H_6; твердый остаток (0,64 *г*) кипятят 30 мин. со спиртом, отгоняют р-ритель, остаток растворяют в воде, нейтрализуют р-ром $NaHCO_3$ и извлекают C_6H_6; получают I, т. пл. 183,5—184,5° (из эф.-диоксана); пикрат, т. пл. 187—188° (разл.; из сп.). Смесь 1,7 *г* VI, 5 *мл* $POCl_3$ и 1 капли конц. H_2SO_4 кипятят 1 час, выливают в смесь 50 *г* измельченного льда и 20 *мл* эфира и нейтрализуют 15 *М* р-ром NH_4OH, из эфирного слоя получают 0,85 *г* VII, т. пл. 178—180° (из сп.); из водного слоя 2-хлор-3-окси-R (XI), выход 48%, т. пл. 212—219° (разл.; из сп.). Сходным способом из VI и PBr_3 получают VIII, выход 50%, т. пл. 204—205° (из ацетона); последний получают также при кипячении (17 час.) 2 *г* XI с 15 *мл* PBr_3. Смесь 5 *г* VII и 50 *мл* насыщ. при 0° спирт. р-ра NH_3 нагревают в присутствии Cu 48 час. при 125° (в автоклаве), сгущают в вакууме до небольшого объема, прибавляют р-р пикриновой к-ты в спирте, нагревают несколько минут, пикрат отделяют и растирают с IV (3—5 *мл* IV на 1 *г* пикрата) в присутствии воды; получают IX, выход ~35%, т. пл. 275—282° (разл.; из сп.); пикрат, т. пл. 246—247° (разл.). В аналогичном опыте с 0,5 *г* VII (в запаянной трубке) IX получен с выходом 65%, с таким же выходом IX получен в аналогичных условиях из VIII. Р-р 1 *г* IX в 10 *мл* $HC(OC_2H_5)_3$ (XII) нагревают 2,5 часа при 140—145°, отгоняют избыток XII, остаток извлекают горячим 5%-ным р-ром NaOH и 2 раза горячей водой и каждую фракцию после фильтрации в горячем виде подкисляют CH_3COOH до pH 4—5, после кристаллизации объединенного осадка из 20 *мл* спирта получают 0,61 *г* II (неочищ.), т. пл. 282—284° (разл.; из сп.). Аналогично при взаимодействии IX с $(CH_3CO)_2O$ (нагревание 1,5 часа) или IX с двойным кол-вом NH_2CONH_2 (2 часа, 160—170°) получают соответственно 2-метил-I, т. пл. 345—352 (разл.), и 2-окси-I, т. пл. 311—318° (разл.). Смесь 5 *г* $H_2NCH(CONH_2)_2$ и 19,9 *г* $Cl_2CHCOOH$ нагревают 1,5 часа при 100° и 1 час при 120° с одновременной отгонкой образующейся воды, остаток растирают с эфиром и кристаллизуют последовательно из воды, спирта, смеси диоксан-эфир и диоксана; получают $Cl_2CHCOHNCH(CONH_2)_2$ (XIII), выход 25,5%, т. пл. 219—221° (разл.). Смесь 0,03 моля 2-амино-3-оксипиразина (XIV), 12 *мл* лед. CH_3COOH и 3,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 9 час. на водяной бане и выпадающий по охлаждении осадок растирают с эфиром; получают 2-N-ацетил-XIV (XV), выход 52,3%, т. пл. 224—225° (разл.; из сп.); пикрат, т. пл. 165—168°. При нагревании XV с $POCl_3$ вместо ожидаемого 2-метилоксазоло-(4,5b)-пиразина получают смесь XIV и его 3-хлораналога. А. Травин

8000. Методы синтеза гетеробициклических конденсированных пиримидиновых систем. Шваркин Ю. П., Успехи химии, 1957, 26, № 7, 824—855

Обзор работ по синтезу бициклич. пиримидиновых систем (ПС), в которых пиримидиновое ядро конденсировано с другими гетероциклами. (Работы по пуринам и птеридинам в обзор не включены.) Автор предлагает в классификации ПС исходить из следующих признаков: 1) характера цикла, конденсированного с пиримидиновым ядром, 2) характера общей связи. На основании этих признаков автор подразделяет ПС на карбоциклич. (в которых пиримидин конденсирован с карбоциклом-алициклом или ароматич. циклом) и гетероциклич. ПС. К последней группе, согласно второму признаку, относятся карбоконденсированные

системы (если общей у двух циклов является связь C—C) и карбазиконденсированные системы (если общей является связь C—N). Р. Глушков

8001. Азосоединения. Получение и окисление 3,7-дифенилгексагидро-1,2-диазепина. Овербергер, Монагл (Azo Compounds. The preparation and oxidation of 3,7-diphenylhexahydro-1,2-diazepine. Overberger C. G., Monagle John J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 17, 4470—4473 (англ.)

Действием гидразингидрата (I) на 1,3-дибензоилпропан (II) с последующим восстановлением образовавшегося 3,7-дифенил-4,5-дигидро-1,2-диазепина (III) синтезирован 3,7-дифенилгекса-гидро-1,2-диазепин $C_6H_5CH(CH_2)_3CH(C_6H_5)NHNH$ (IV). Попытки получить аналогичным путем 3,7-диметилгексагидро-1,2-диазепин привели к образованию азина 3-метилциклогексен-2-она-1 $CH{=}C(CH_3)(CH_2)_3C{=}NN{=}C(CH_2)_3C(CH_3){=}CH$ (V). Строение IV подтверждается отличием от 2,6-дифенил-N-аминопиперидина и окислением в-ва в $C_6H_5CO(CH_2)_3CHBrC_6H_5$ (VI), который при гидрировании дает $C_6H_5CH_2(CH_2)_3COC_6H_5$ (VII), а при действии спирт. KOH отщепляет HCl с образованием $C_6H_5CH{=}CH(CH_2)_2-COC_6H_5$ (VIII), последний с щел. $KMnO_4$ дает бензойную и β-бензоилпропионовую к-ты. Окисление VI нейтр. $KMnO_4$ приводит к II. 4,3 г гептандиона-2,6 и 3,84 г I в 600 мл спирта встряхивают 23 часа, отгоняют спирт в вакууме и получают V, выход 51%, т. кип. 160—190°/2,8—3 мм, который также синтезирован из 3-метилциклогексен-2-она-1 (т. кип. 48—50°/2,3мм, $n^{25,5}D$ 1,4919) и I + несколько капель конц. HCl (кипячение в спирте 1 час), выход 64%, т. пл. 104,8—106° (из петр. эф.). 0,2 моля II (из 1,07 моля глутаровой к-ты, 3 молей $SOCl_2$ и 2,25 моля $AlCl_3$ в 1,5 л C_6H_6, выход 76%, т. пл. 65—67°), 1,2 л абс. спирта, 0,2 моля I и 2 мл конц. HCl кипятят 4 часа и выливают в воду, выход III 95%, т. пл. 162,8—164,2° (из ацетона). К 0,2 моля $LiAlH_4$ в 400 мл абс. эфира прибавляют 3,5 часа р-р 0,06 моля III в 250 мл тетрагидрофурана, размешивают 2 часа, разлагают спиртом и водой и выделяют IV, выход 66%, т. кип. 200—202°/2 мм, $n^{21,5}D$ 1,6189, $d_4^{27,5}$ 1,086: пикрат, т. пл. 137,5—138,8 (из абс. эф.). К смеси 10,3 г I, 100 мл спирта, 150 мл воды и 50 мл конц. HCl прибавляют (2°, 9 час.) 13,1 г Br_2, осадок отфильтровывают и быстро растирают в 300 мл CH_2Cl_2, из которого выделяют VI, выход 41%, т. пл. 116,8—117,2° (из хлф.-петр. эф.). 2 г VI в 80 мл спирта гидрируют (~3ат) над 0,4 г $Pd/CaCO_3$, фильтрат упаривают до 20 мл и получают при —70° VII, выход 48,3%, т. пл. 42,8—44,8°. К 8,5 г 1,5-дифенилпентанона-1 (т. кип. 138—145°/0,25—0,3 мм, $n^{25}D$ 1,5659, т. пл. 42,8—44,8) в 150 мл $CHCl_3$ прибавляют (20,5—23°, 1,5 часа) 5,7 г Br_2 и упаривают в вакууме, выход α-бром-δ-фенилвалерофенона 80,7%, масло, $n^{25,5}D$ 1,5885. 2,69 г VI и 1,12 г KOH в 75 мл абс. спирта кипятят 1,25 часа, фильтрат нейтрализуют конц. HCl и отделяют VIII, выход 64%, т. кип. 182—183°/3,5 мм, $n^{25,5}D$ 1,5922. VII восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире и получают 1,5-дифенилпентанол-1, выход 92%, т. кип. 163—167°/1,2—1,3 мм, $n^{25,5}D$ 1,5580, $d_4^{25,5}$ 1,029, который (0,105 моля) при кипячении 2 часа с 0,063 моля P_2O_5 в 150 мл абс. C_6H_6 дает 1,5-дифенилпентен-1, выход 82,4%, т. кип. 128—130°/0,7 мм, $n^{25,5}D$ 1,5832. Приведены данные ИК-спектров III и IV и УФ-спектра III. Пред. сообщ. см. РЖХим, 1957, 57532. Б. Дубинин

8002. Синтез и биологическая активность некоторых 6-замещенных аминопуринов. Скиннер, Гарднер, Шайв (Synthesis and biological activity of some 6-(substituted)-aminopurines. Skinner Charles G., Gardner Pete D., Shive William), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2843—2846 (англ.)

В связи с химиотерапией рака при взаимодействии 6-метилмеркаптопурина (I) с некоторыми аминами синтезированы следующие 6-замещ. аминопурины (АП) (перечислены заместитель, выход в % и т. пл. в °С): $C_6H_5(CH_2)_7$, 54, 112—113; (из воды при pH <7); $C_6H_5(CH_2)_{11}$, 33, воскообразное в-во (из водн. сп.); α-$C_{10}H_7(CH_2)$, 48, 258—259 (из сп.); α-$C_{10}H_7(CH_2)_5$, 56, 158—160 (из сп.); $C_6H_5O(CH_2)_2$, 50, 246—248 (из сп.); $C_6H_5O(CH_2)_4$, 35, 156—158 (из сп.); $C_6H_5OCH(CH_3)CH_2$, 35, 172—173 (из сп.-эф.); $C_6H_{11}CH_2$, 75, 219—222 (из эф.); $C_6H_{11}(CH_2)_2$, 90, 243 (из эф.); $C_6H_{11}(CH_2)_3$, 42, 189—190 (из сп.); $C_6H_{11}(CH_2)_4$, 63, 187—188 (из водн. сп.); $C_6H_{11}(CH_2)_5$, 65, 163—164 (из водн. сп. при pH <7); $C_6H_{11}(CH_2)_6$, 60, 140—141 (из водн. сп. при pH < 7). Исходные амины приготовлены двумя путями: 1) каталитич. восстановлением нитрилов; 2) восстановлением $LiAlH_4$ амидов к-т; некоторые необходимые в синтезе к-ты получены следующим образом: $CH_3CH{=}C(COOC_2H_5)_2$ (II) конденсируют с 1-нафтальдегидом (III), α-тиофенальдегидом (IV) и фурфуролом (V) в дикарбоновые к-ты общей ф-лы $RCH{=}CH{-}CH{=}C(COOH)_2$ (VI R = 1-нафтил, VII R = 2-тенил, VIII R = 2-фурил), из которых VI восстанавливают и декарбоксилируют в 5-(1-нафтил)-валериановую к-ту (IX). 1 ч. I нагревают (130—140°, 15—18 час.), в запаянной трубке с 2—5 ч. амина, получают соответствующий АП. 10 г $C_6H_5(CH_2)_6CONH_2$ в 150 мл абс. эфира постепенно прибавляют к суспензии 5 г $LiAlH_4$ в 100 мл эфира, перемешивают 10 час., приливают разб. HCl, средний слой обрабатывают разб. NaOH, экстрагируют эфиром 6,17 г $C_6H_5(CH_2)_7NH_2$ (X), т. кип. 157°/740 мм. Суспензию 12 г $C_6H_5(CH_2)_{10}CONH_2$ в 250 мл эфира постепенно прибавляют к 5 г $LiAlH_4$ в 200 мл абс. эфира, выдерживают (~12 час.), прибавляют по каплям этилацетат, затем немного воды (эмульсию разрушают прибавлением 10%-ной HCl), из эфирного слоя после обработки NaOH получают 10 г $C_6H_5(CH_2)_{11}NH_2$, т. кип. 145—149°/2 мм. При гидрировании 1 ч. нитрила общей ф-лы $C_6H_{11}(CH_2)_nCN$ (n = 0—5) в 1 ч. NH_4OH и 3 ч. спирта над скелетным Ni при начальном давлении H_2 3,4 ат получают следующие $C_6H_{11}(CH_2)_mNH_2$ (перечислены m и т. кип. в °С/мм): 1, 37/4; 2, 48—50/2,8; 3, 60—62/1,2; 4, 73/1; 5, 108—113/6; 6, 104—112/3. Аналогично из $C_6H_5OCH(CH_3)CN$ получают $C_6H_5OCH(CH_3)CH_2NH_2$, т. кип. 125—126°/22 мм. Смесь 15,6 г III, 27,9 г II с р-ром 21,7 г 85%-ного KOH в 150 мл CH_3OH выдерживают при 30° 20 час., прибавляют при охлаждении р-р 100 мл конц. HCl в 150 мл воды, фильтруют, осадок обрабатывают горячим CH_3OH, получают 13,4 г VI, т. пл. 232—233° (разл.; из CH_3COOH). При гидрировании 16,3 г VI в 200 мл лед. CH_3COOH над 0,5 г 5%-ного Pd/C при начальном давлении H_2 2 ат получают 13,95 г 2-карбокси-5-(1-нафтил)-валерьяновую к-ту (XI), т. пл. 153—155° (разл.; из этилацетата-петр. эф.). 11,5 г XI нагревают (190—200°, 1 ат) до окончания выделения CO_2, охлаждают, обрабатывают петр. эфиром, выделяют 8,5 г IX, т. пл. 88—89°. 7,57 г IX обрабатывают (45°, 30 мин.) 20 мл $SOCl_2$, удаляют избыток $SOCl_2$, остаток постепенно выливают в 60 мл конц. NH_4OH, получают 6,52 г амида IX (XII), т. пл. 127—128° (из этилацетата-петр. эф.). Восстановление 5,27 г XII $LiAlH_4$ аналогично X приводит к 3,4 г 5-(1-нафтил)-амиламина, т. кип. 151—153°/1 мм, $n^{25}D$ 1,5857. Аналогично VI, при конденсации 19,5 г IV с 48,5 г II получают 11,1 г VII, т. пл. 211—212° (разл.; из CH_3COOH). Восстановление VII до насыщ. соединения над Pt не удалось. Аналогично VII при конден-

сации 19,2 *г* **V** с 55,8 *г* **II** получают 9,53 *г*, **VIII**, т. пл. 197—198° (разл.). Попытка конденсации **II** с 2-окси-1-нафтальдегидом была безуспешна. Р. Глушков

8003. **Получение и реакции тиокарбамил- и тиоуреидоамидинов. Рейсон** (Preparation and reactions of thiocarbamoyl- and thioureido-amidines. Raison C. G.), J. Chem. Soc., 1957, July, 2858—2861 (англ.)

Описаны попытки получения тиокарбамил- и тиоуреидоамидинов. $RC(=NH \cdot HCl)OC_2H_5$ (**I**, здесь и далее во всех ф-лах R = *n*-$CH_3OC_6H_4$) с тиосемикарбазидом (**II**) дает $RC(=NNHCSNH_2)OC_2H_5$ (**III**), но попытки получить из **III** соответствующий амидин не удались; при р-ции с NH_3 образуется смесь 5-меркапто-3-*n*-метоксифенилтриазола-1,2,4 (**IV**) и 5-амино-2-*n*-метоксифенилтиадиазола-1,3,4 (**V**). Из хлоргидрата *n*-метоксибензамидина (**VI**) и бензилизотиоцианата (**VII**) получен $RC(=NH)NHCSNHCH_2C_6H_5$ (**VIII**), однако при попытке удалить $C_6H_5CH_2$-группу Na в жидком NH_3 происходит расщепление амидиновой группировки с образованием бензилтиомочевины. N-циан-*n*-метоксибензамидин (**IX**), полученный из N-бром-*n*-метоксибензамидина (**X**) и AgCN, вероятно имеет строение $RC(=NCN)NH_2$, а не $RC(=NH)NHCN$, так как он не присоединяет H_2S. Конденсацией этоксиметилен-*n*-анизидина (**XI**) с **II** легко получается тиоуреидоформамидин $RNHCH=NNHCSNH_2$ (**XII**). Аналогично из этоксиметиленанилина (**XIII**) получен $C_6H_5NHCH{=}NNHCSNH_2$ (**XIV**). По-видимому, эта р-ция применима только к этилформимидатам ($R'N=CHOC_2H_5$), так как уже ацетимидат $C_6H_5N=C(CH_3)OC_2H_5$ аналогично **I** со **II** дает тиосемикарбазон этилацетата $CH_3C(=NNHCSNH_2)OC_2H_5$. При действии разб. HCl **XII** количественно расщепляется на $RNH_2 \cdot HCl$ и хлоргидрат 2-аминотиадиазола-1,3,4 (**XV**). Обработка **XIV** CH_3J и затем разб. HCl приводит к 3-метилтиотриазолу-1,2,4 (**XVI**) и хлоргидрату анилина вероятно через промежуточное образование $C_6H_5NHCH=NNHC(=NH)SCH_3 \cdot HJ$. Напротив, в щел. р-ре $(CH_3)_2SO_4$ превращает **XIV** в 3-амино-4-фенилтриазол-1,2,4 (**XVII**). 16,2 *г* **I** и 6,9 *г* **II** в 165 *мл* абс. спирта (40—45°, 24 часа) дают **III**, выход 53%, т. пл. 157—158° (промывание водой). В этих условиях основание **I** не реагирует. 2 *г* **III** нагревают (140—150°, 7,5 час.) с 25 *мл* насыщ. спирт. р-ра NH_3, выпаривают, встряхивают с разб. HCl и отделяют 0,85 *г* **IV**, т. пл. 259—261° (из сп.); из кислого р-ра выделяют 0,35 *г* **V**, т. пл. 192—193°. После кипячения (75 мин.) 2 *г* **III** с 20 *мл* CH_3COOH + 7,5 *г* CH_3COONH_4 выделяют 0,6 *г* N-ацетил-**V**, т. пл. 289—291° (из CH_3COOH) и из маточного р-ра 1,1 *г* **V**. Из 4,1 *г* моногидрата **VI** и C_2H_5ONa (0,46 *г* Na в 30 *мл* спирта) действием 3 *г* **VII** (~ 20°, 12 час., кипячение 15 мин. и добавление 30 *мл* воды) получают 5,4 *г* **VIII**, т. пл. 115—116° (из сп.). 11,12 *г* моногидрата **VI** в 10 объемах ледяной воды обрабатывают р-ром NaBrO (из 8 *г* Br_2 и 60 *мл* 2 н. NaOH) и отделяют 11 *г* **X**, т. пл. 99—100° (разл.). Из 5,7 *г* **X** и 13,4 *г* AgCN в 150 *мл* ксилола (кипячение 7 мин.) выделяют **IX**, выход 62,5%, т. пл. 200—202° (из 65%-ного сп.). 9 *г* **XI** и 4,55 *г* **II** в 25 *мл* спирта (50—60°, 3 часа) дают 8,8 *г* **XII**, т. пл. 129—130° (из сп.). При выпаривании в вакууме р-ра 3,36 *г* **XII** в 30 *мл* 1 н. HCl получают смесь эквимолярных кол-в **XV**, т-ра плавления основания 191—192° (из *изо*-C_3H_7OH) и $RNH_2 \cdot HCl$. **XIV** (из **XIII** и **II**), т. пл. 130—131° (из сп.). 9,7 *г* **XIV** и 7,8 *г* CH_3J с 50 *мл* спирта кипятят 1,5 часа и выделяют $C_6H_5NH_2 \cdot HJ$, выход 80%, и **XVI**, выход 61%, т. пл. 98—100° (из бзл.). 9,7 *г* **XIV** растворяют в 50 *мл* теплого 2 н. NaOH и при 20° прибавляют по каплям 6,3 *г* $(CH_3)_2SO_4$ и через 2 часа выделяют 4,7—5,5 *г* **XVII**, т. пл. 221—223° (из воды). Б. Дубинин

8004. **Исследования производных триазола-1,2,3. I. Действие кислоты и щелочи на 8-азагуанин. Ямада, Мидзогути, Аята** (1,2,3-Triazole:誘導體の研究. その1. 8-Azauganineの酸及びアルカリに對する態度について. 山田俊一, 溝口富茂, 綾田湊), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 4, 441—442 (японск.; рез. англ.)

8-азагуанин совершенно устойчив к к-там и щелочам, но при нагревании с ними в запаянной трубке разлагается. При щел. разложении образуется 4(5)-аминотриазол-1,2,3; хлоргидрат, т. пл. 142° (разл.); пикрат, т. пл. 178° (разл.). Ю. Розанова

8005. **Аминопроизводные хлористого циануры. III. Пиперазины и этилендиамины. Фой, Чафец** (Amine derivatives of cyanuric chloride. III. Piperazines and ethylenediamines. Foye William O., Chafetz Lester), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 6, 366—370 (англ.)

Конденсацией 2,4,6-трихлор-(**I**) и 2,4-диамино-6-хлор-*симм*-триазина (**II**) с моно-N-карбэтоксипиперазином (**III**), моноалкилпиперазинами и моно-N-карбэтоксиэтилендиамином (**IV**) синтезирован ряд *симм*-триазинов, содержащих одну, две или три основных группы общей ф-лы R—C=NCR′=NCR″=N (**V**) (перечисляются R, R′, R″, выход в %, т. пл. в °C, р-ритель): 4-карбэтоксипиперазинил-1 (**VI**-радикал), Cl, Cl, (**Va**), ~ 100, 162—163, петр. эфир.; **VI, VI**, Cl, (**Vб**), 94, 236—238, толуол; **VI, VI, VI**, 91, 176—178 (**Vв**), разб. спирт; $HNCH_2CH_2NHCOOC_2H_5$ (**VII**, радикал), Cl, Cl, 84, 171—172, этилацетат; **VII, VII**, Cl, ~ 100, 190—192, спирт; **VII, VII, VII**, 64, 152—153 (**Vг**), этилацетат; **VI, VI**, OH, ~ 100, 103—105 (**Vд**), разб. спирт; **VII, VII**, OC_3H_7, 90, 112—114 (**Ve**), C_6H_6; 4-этилпиперазинил-1, то же, то же (**Vж**), 40, 280° (трихлоргидрат, разл.), разб. *изо*-C_3H_7OH; **VI**, NH_2, NH_2, 89, 213 (**Vз**), спирт; **VII**, NH_2, NH_2 (**Vи**). 94, 196—198, вода; 4-этилпиперазинил-1, NH_2, NH_2, 55, 193—194, этилацетат; 4-метилпиперазинил-1, NH_2, NH_2, 88, 210—211 (моногидрат), вода; 4-изопропилпиперазинил-1, NH_2, NH_2 (**Vк**), 32, 195, *н*-C_3H_7OH; пиперазинил-1, NH_2, NH_2 (**Vл**), 29, 255—257 (монобромгидрат), абс. спирт. Хлоргидрат **III** получен модификацией ранее описанного метода (Baltzly R. и др., J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 263), основание выделяют нейтр-цией водн. щелочью и непрерывной экстракцией $CHCl_3$, выход 50%, т. кип. 124—127°/26 *мм*, т. пл. 155—158°. К 1 молю этилендиамина в 500 *мл* 85%-ного спирта по каплям прибавляют 1 моль $ClCOOC_2H_5$, размешивают 30 мин., подкисляют конц. HCl, размешивают 2 часа, фильтрат упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде и экстрагируют эфиром, из водн. р-ра выделяют хлоргидрат **IV**, выход 34%, т. пл. 110—111° (из сп. добавлением этилацетата); основание (выделение K_2CO_3), т. кип. 121°/7 *мм*; упариванием эфирного экстракта получают 1,2 *бис*-(карбэтоксиамино)-этан, выход 25%, т. пл. 102—103° (из сп.). К охлажд. р-ру 0,025 моля хлоргидрата **III** и 0,05 моля $NaHCO_3$ в 200 *мл* воды прибавляют р-р 0,025 моля **I** в 50 *мл* ацетона, размешивают при 0° 2 часа и получают **Va**. Для получения **Vб** применяют 2 *экв* хлоргидрата **III** и еще 2 *экв* $NaHCO_3$ при 40—50°. Аналогично получают этилендиаминовые производные. 0,01 моля **I**, 0,06 моля **III** в 100 *мл* ксилола кипятят 6 час., экстрагируют 50 *мл* воды, осадок и остаток из органич. слоя являются неочищ. **Vв**. Аналогично (толуол вместо ксилола и высаливание K_2CO_3) получают **Vг**. С 1-пиперазином в толуоле (продукт после охлаждения отделяют, нейтрализуют, экстрагируют $CHCl_3$ и обрабатывают спирт. HCl) получают трихлоргидрат **Vж**. К смеси 0,06 моля хлоргидрата **III**, 0,03 моля $N(C_2H_5)_3$, 100 *мл* *н*-C_3H_7OH и 5 *мл* воды при 0° медленно прибавляют 0,02 моля **I** в 100 *мл* *н*-C_3H_7OH, кипятят 3 часа с добавлением по каплям 0,06 моля $N(C_2H_5)_3$ в 50 *мл* *н*-C_3H_7OH, упаривают в вакууме, остаток экстрагируют эфиром и

5%-ной HCl, из эфирного слоя получают **Vд**. В аналогичной р-ции с хлоргидратом **IV** (6 *экв* вместо $(C_2H_5)_3N$), упаривают реакционную смесь, остаток экстрагируют водой и получают **Vе**. Смесь 0,04 моля хлоргидрата **III**, 0,08 моля $NaHCO_3$ в 200 *мл* воды и 0,04 моля **II** нагревают (~100°, 5—6 час.) и отделяют **Vз**. Аналогично получен **Vи**. С 1-алкилпиперазинами и **II** не требуется применения $NaHCO_3$. 4,4 *г* **II**, 6 *г* 1-карбэтокси-4-изопропилпиперазина в 200 *мл* 10%-ного NaOH размешивают 1 час, кипятят 1 час, фильтрат подщелачивают, получают **Vк**. 2,7 *г* **Vз** в 50 *мл* 1 н. HBr в лед. CH_3COOH нагревают (~100°, 6 час.) и отделяют (в фильтрат добавляют эфир) бромгидрат **Vл**. Приведены данные УФ-спектров всех **V** и сравнены с литературными данными для **II** и **V** ($R = NH_2$, $R' = R'' = Cl$; $R = R' = NH_2$, $R'' = Cl$; $R = R' = NH_2$, $R'' = OH$; $R = R' = R'' = NH_2$). **Vа** показывает in vitro активность против *Endamoeba histolytica*, а **Vб** значительный диурезис (на собаках). Сообщение II см. РЖХим, 1957, 44591. Б. Дубинин

8006. Производные α-аминоальдегидов. III. Продукты циклизации тиосемикарбазонов. Фой, Ланг (Derivatives of α-amino aldehydes. III. Cyclization products of thiosemicarbazones. Foye William O., Lange Winthrop E.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, **46**, № 6, 371—373 (англ.)

Удаление фталоильной группы с помощью гидразина из тиосемикарбазонов α-фталимидоальдегидов $o\text{-}C_6H_4(CO)_2N{-}CHRCH{=}NNHCSNH_2$ (**I**) приводит к образованию смеси 3-тионо- и 3-амино-5-алкил-2,5-дигидротриазинов-1,2,4 $RCHCH{=}NNHC({=}S)NH$ (**II**) и $RCHCH{=}NNHC(NH_2\cdot HCl){=}N$ (**III**) соответственно. Наряду с ними получаются полимерные продукты (ПП). Строение полученных в-в подтверждается УФ- и ИК-спектрами. Обработка **III** р-ром Na_2CO_3 вызывает ароматизацию. Некоторые из **II**, **III** и ПП при испытании против вирусов гриппа и энцефалита оказались неэффективными. 0,02 моля α-фталимидоальдегида в 50 *мл* водн. спирта обрабатывают 0,02 моля тиосемикарбазида и 0,5 *мл* CH_3COOH, нагревают (~100°, 2 часа) и отфильтровывают **I**, выход 82—97% (кристаллизуют из сп.). Смесь 0,02 моля **I** и 0,04 моля N_2H_4 в 100 *мл* воды размешивают при 100° до полного растворения осадка, отделяют выделившееся масло, р-р подкисляют разб. HCl до pH 3 и экстрагируют эфиром **II**, водн. р-р фильтруют, упаривают в вакууме и получают **III** (перечисляются R, выход в % и т. пл. в °С для **II**, то же для **III**): CH_3, —, — (масло, разлагается при перегонке), —, 135—137° (тетрагидрат; из C_3H_7OH-бзл., крайне гигроскопичен); *изо*-C_3H_7, 11, 189—190 (моногидрат, из сп.), 12, 143—145 (из C_3H_7OH-бзл.); *изо*-C_4H_9, 18, 90—91 (из сп.), 23, 185—187 (из C_3H_7OH); $C_6H_5CH_2$, 16, 208—210 (из сп.), —, —. **II** (R = H) получен в виде масла, разлагающегося при перегонке. К 0,17 *г* **III** (R = *изо*-C_3H_7) в 5 *мл* воды прибавляют 10%-ный р-р Na_2CO_3 до pH 8 и отфильтровывают 3-амино-5-изопропилтриазин-1,2,4, выход 71%, т. пл. 177—178° (из сп.). Сообщение II см. РЖХим, 1957, 51412. Б. Дубинин

8007. Гетероциклические аналоги терфенила: 3,6-диарилтетразины-1,2,4,5. Уайли, Джарбо, Хейс (Heterocyclic analog of terphenyl: 3,6-diaryl-1,2,4,5-tetrazines. Wiley Richard H., Jarboe C. H., Jr, Hayes F. N.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 7, 835—836 (англ.)

Усовершенствован синтез ранее известных 3,6-диарилтетразинов-1,2,4,5 (**I**) (Pinner A., Ber., 1893, **26**, 2128; 1894, **27**, 984), а также синтезированы впервые **I** (арил = *n*-бифенилил) (**Iа**) и 1,2-дигидро-**Iа** (**Iб**). Сухой HCl пропускают в р-р 10 *г* *n*-бифенилкарбонитрила в 200 *мл* абс. CH_3OH 12 час., поддерживая последние 4 часа т-ру 0°, массу медленно и осторожно прибавляют к р-ру 5 *г* 95%-ного N_2H_4 в 200 *мл* абс. CH_3OH и 100 *г* $(C_2H_5)_3N$, нагревают при ~100°, получают **Iб**, выход 53,5%, т. пл. 160° (из толуола). **Iб** легко окисляется на воздухе. К р-ру 5 *г* изоамилнитрита в 100 *мл* спирта прибавляют 6 *г* **Iб**, кипятят 4 часа, получают **Iа**, выход 83,5%, т. пл. 297° (из толуола). Аналогично получают **I** (перечисляются арил, выход в %, т. пл. в °С): фенил, 55, 195; *м*-толил, 53, 151. Ю. Р.

8008. Исследования в области химии пурина. Новый путь синтеза производных 2,1,3-триазола, пиримидина и 2,1,3-триазоло-[4,5-*d*]-пиримидина. Рихтер, Тейлор (Studies in purine chemistry. New routes to certain 2,1,3-triazoles, pyrimidines and 2,1,3-triazolo-[4,5-*d*]pyrimidines. Richter Ekkehard, Taylor E. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 22, 5848—5852 (англ.)

С целью получения структурных аналогов гипоксантина 6-меркаптопурина и аденина синтезировано несколько новых производных 2,1,3-триазоло-[4,5-*d*]-пиримидина (**Iа—г**), исходя из хлоргидрата фенилазомалонамидамидина (**II**) и дихлоргидрата фенилазомалондиамидина (**III**). Окисление **II** действием $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ приводит к амиду 2-фенил-4-амино 2,1,3-триазолкарбоновой-5 к-ты (**IV**), при циклизации которого в присутствии $HC(OC_2H_5)_3$ и $(CH_3CO)_2O$ получен **Iа**, а при замене $HC(OC_2H_5)_3$ на $CH_3C(OC_2H_5)_3$ — **Iб**. При конденсации **II** с $HCONH_2$ получен 4-окси-5-фенилазо-6-аминопиримидин (**V**), окисление которого аналогично **II** приводит также к **Iа**. При взаимодействии **IV** с P_2S_5 в р-ре C_5H_5N получен амид 2-фенил-4-амино-2,1,3-триазолтиокарбоновой-5 к-ты (**VI**), циклизация которого аналогично **IV** приводит к **Iв**. Строение **Iв** доказано аммонолизом его до **Iг**, синтезированного, в свою очередь, аналогично **Iа** из **III** через 4,6-диамино-5-фенилазопиримидин (**VII**). Окисление основания **III** (**IIIа**) действием $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ приводит к амидину 2-фенил-4-амино-2,1,3-триазолкарбоновой-5 к-ты (**VIII**), тогда как окисление **III** в условиях аналогичных **II**, по-видимому, сопровождается гидролизом **VIII** и приводит к **IV**. При действии $HC(OC_2H_5)_3$ и $(CH_3CO)_2O$ на **Iг** получено его ацетилпроизводное (**Iд**), синтезировать которое из **VIII** в аналогичных условиях не удалось. Взаимодействие $CH_2[C(NH_2){=}NH\cdot HCl]_2$ (**IX**) с $HCONH_2$ приводит к 4-формиламино-6-аминопиримидину (**X**) (при гидролизе **X** получен соответствующий диамин (**Xа**)), тогда как получить в аналогичных условиях из фенилазомалондиамида (**XI**) 4,6-диокси-5-фенилазопиримидин не удалось, а из $CH_2(CONH_2)_2$ вместо ожидаемого 4,6-диоксипиримидина получено в-во (т. пл. >400°), строение которого не установлено. Взаимодействие $HC(OC_2H_5)_3$ и $(CH_3CO)_2O$ с **IX** приводит к монохлоргидрату *симм*-N,N'-ди-(этоксиметилен)-малондиамидина (**XII**), из которого получен **X**. Синтезированные соединения не обладают физиологич. активностью. К суспензии 14,22 *г* неочищ. **II** в 500 *мл* 50%-ного спирта прибавляют р-р 50 *г* $CuSO_4\cdot 5H_2O$ в смеси 100 *мл* воды и 200 *мл* конц. р-ра NH_4OH, через 1 час добавляют 100 *мл* конц. р-ра NH_4OH, через 24 часа (~20°) нагревают 3 часа при 100°, охлаждают (0°) и получают **IV**, выход 63,6%, т. пл. 171° (из сп.; сублимирован при 140—150°/0,01 *мм*). Смесь 7,3 *г* **II** и 50 *мл* $HCONH_2$ нагревают при 150°, затем 15 мин. нагревают при 170° и дают охладиться последовательно до 150° (15 мин.) и до 110° (1 час). Выливают в 600 *мл* воды, оставляют на 12 час. и получают **V**, выход 63%, т. пл. 244—246° (разл.; из сп., затем

Iа R = OH, R' = H; **б** R = OH, R' = CH_3; **в** R = SH, R' = H; **г** R = NH_2, R' = H

из $HCON(CH_3)_2$). Смесь 4,38 *г* **IV** 40 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 40 *мл* $HC(OC_2H_5)_3$ кипятят 4 часа, выпаривают в вакууме почти досуха, остаток кипятят несколько минут с 100 *мл* абс. спирта, выпаривают досуха и получают **Iа**, выход 67,5%, т. пл. 281° (из сп., сублимирован при 250°/0,01 *мм*). К р-ру 2,89 *г* **V** в 50 *мл* C_5H_5N прибавляют р-р 14 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 40 *мл* воды, смесь нагревают (~ 100°) 24 часа, выпаривают почти досуха, обрабатывают 70 *мл* воды и оставляют на ~16 час. при 5°. Осадок экстрагируют 200 *мл* спирта и получают **Iа**, выход 18,2%. Из 1,85 *г* **IV**, 50 *мл* $CH_3C(OC_2H_5)_3$ и 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ аналогично **Iа** получают (23,5-часовое кипячение) **Iб**, выход 55%, т. пл. 167° (из сп.). Смесь 7,61 *г* **IV**, 12 *г* P_2S_5 и 150 *мл* абс. C_5H_5N кипятят 1 час, охлаждают, выливают в 15 *л* воды, оставляют на несколько часов и получают **VI**, выход 78,5%, т. пл. 193° (из сп.; сублимирован при 160°/0,01 *мм*). Из 3,55 *г* **VI**, 40 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 40 *мл* $HC(OC_2H_5)_3$ аналогично **Iа** получают **Iв**, выход 64%, т. пл. 323° (из водн. $HCON(CH_3)_2$; сублимирован при 250°/0,01 *мм*). Р-р 7,25 *г* **III** в 100 *мл* $HCONH_2$ нагревают 1 час при 150°, охлаждают, выливают в 500 *мл* ледяной воды и через 2 часа получают **VII**, выход 70,5%, т. пл. 302° (из водн. $HCON(CH_3)_2$). Из 2,61 *г* **VII**, 9 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 30 *мл* воды и 60 *мл* C_5H_5N аналогично **Iа** получают (3 часа; 500 *мл* ледяной воды, 1 час) **Iг**, выход 48,7%, т. пл. 340° (из водн. $HCON(CH_3)$). Смесь 0,3 *г* **Iв** и 30 *мл* абс. спирта, насыщ. сухим NH_3, нагревают 6 час. при 170°, выпаривают досуха и также получают **Iг**. К р-ру 4,53 *г* **IIIа** в 100 *мл* C_5H_5N прибавляют р-р 10 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 20 *мл* воды, смесь нагревают 18 час., выливают в 1 *л* ледяной воды, через 2 дня (0°) фильтруют и выделяют **VIII**, выход 23,4%, т. пл. 168° (из водн. сп.). Из 0,23 *г* **Iг**, 10 *мл* $HC(OC_2H_5)_3$ и 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ аналогично **Iа** (3 часа) получают **Iд**, выход 54,4%, т. пл. 209° (из абс. сп.). Из 21,03 *г* **IX** и 50 *мл* $HCONH_2$ (170—175°, 2,5 часа; 0—5°, 1 час) получают **X**, выход 28,2%, т. пл. 285° (разл.; из абс. сп.). К смеси 20,42 *г* $CH_2(CONH_2)_2$ и 200 *мл* воды прибавляют при охлаждении последовательно р-р $C_6H_5N_2Cl$ (из 18,6 *г* $C_6H_5NH_2$ и 120 *мл* 6 н. HCl) и 95 *мл* 5 н. р-ра NaOH, поддерживая pH 5—6 последующим прибавлением р-ра CH_3COONa и получают **XI**, выход 71,3%, т. пл. 241° (разл.; из сп.). Из 5,8 *г* **IX**, 30 *мл* $HC(OC_2H_5)_3$ и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ аналогично **Iа** получают **XII**, выход 55,8%, т. пл. 281° (разл.; из воды). Смесь 8,65 *г* **XII** и 30 *мл* $HCONH_2$ нагревают при 175—180° 3,5 часа, охлаждают, разбавляют 100 *мл* абс. спирта и получают **X**, выход 60,2%. В. Зарецкий

8009. **Синтез хлорзамещенных фталоцианина меди.** **Бородкин В. Ф., Ерыкалов Ю. Г., Усачева К. В.**, Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 10, 1606—1608

Описан синтез гексадекахлорфталоцианина меди (I) из тетрахлорфталевого ангидрида (II). Полученный I содержит примесь хлорированного фталоцианина, несвязанного с Cu и придающего I тусклый зеленый цвет. 72 *г* **II**, 100 *г* мочевины, 13,5 *г* Cu_2Cl_2 и 3 *г* $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ растирают, прибавляют к 0,9—1 *л* нитробензола, смесь нагревают 10—25 час. при 200°, выход I 56—60%. Я. Комиссаров

8010. **Эстрогенные вещества, 1,1-ди-(6-метокси-1,2,3,4-тетрагидрохинолин), ди-(2-карбокси-4-оксифенил)-дисульфид, 2,4,2',4'-тетраоксибензил. Номура** (發情物質としての1,1'-ビ-(6-メトキシ-1,2,34-テトラヒドロキノリル), ビス-(2-カルボキシ-4-オキシ フエニル)-ジスルフイド, 2,4,2'; 4'-テトラオキシベンジル. 野村祐次郎). 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 7, 1109—1111 (японск.)

Из глицерина, *n*-анизидина и *n*-нитроанизола по Скраупу получают 6-метоксихинолин, который восстанавливают до 6-метокси-1,2,3,4-тетрагидрохинолина (I). При окислении I $KMnO_4$ получают 1,1-ди-(6-метокси-1,2,3,4-тетрагидрохинолин) (II). При разложении соли диазония из 2-амино-5-оксибензойной к-ты (III) действием Na_2S_2 получают ди-(2-карбокси-4-оксифенил)-дисульфид (IV). Из диметилового эфира резорцина (V) и ClCOCOCl получают 2,4,2',4'-тетраметоксибензил (VI), который при обработке конц. HBr дает 2,4,2',4'-тетраоксибензил (VII). II обладает эстрогенной активностью (испытано на мышах) в дозе 100 γ, IV в дозе 1 *мг* для 100% и 500 γ для 80%, VII — 1 *мг* для 80% и 125 γ для 60%. 10 *г* I окисляют продолжительным кипячением с избытком $KMnO_4$ в 200 *мл* ацетона, получают II, выход 35%, т. пл. 127—128° (из бзл.-сп.). Диазотируют 1,9 *г* III (РЖХим, 1958, 4553) в 10 *мл* разб. HCl (из 2,5 *мл* конц. HCl) 10%-ным $NaNO_2$, добавляют р-р Na_2S_2 (из 3,2 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$, 0,42 *г* S и 0,6 *г* NaOH), оставляют на несколько часов при 20° и подкисляют HCl-к-той до pH 3, выход IV 71%, т. пл. 278—279° (из сп.-бзл.). К 17,3 *г* V в 100 *мл* CS_2 и 26 *г* $AlCl_3$ добавляют 8 *г* ClCOCOCl, перемешивают 1 час при 20° и 1 час при кипении. После разложения разб. HCl выход VI 37,2%, т. пл. 131,5—132,5° (из бзл.-петр. эф.). 1 *г* VI нагревают с 50 *г* 48%-ной HBr 4 часа при 130°, выход VII 84%, т. пл. 259° (из сп.-бзл.). По методу Шале (Arch. Biochem. Biophys., 1951, **34**, 56) выход VII 14,6%. Н. Швецов

8011. **Конденсация ксантгидрола с некоторыми соединениями, содержащими активную метиленовую группу. Пастур** (Condensations du xanthydrol avec quelques composés à méthylène actif. Pastour Paul), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 20, 2521—2523 (франц.)

Найдены условия конденсации ксантгидрола (I) с $CH_3COCH_2CONHC_6H_5$, его *o*- и *n*-CH_3- и CH_3O-производными, с 1-фенил-3-метилпиразолоном-5, 3-фенилизоксазолоном-5, 3-метилизоксазолоном-5 и 5,5-диметилциклогександионом-1,3. Р-цию удалось осуществить путем кипячения (30 мин.) эквимолекулярных кол-в обоих реагентов в р-ре миним. объема спирта с несколькими каплями C_5H_5N. Синтезированы следующие соединения (R = радикал ксантила): $CH_3COCHRCONHC_6H_5$ (II), т. пл. 203°; фенилгидразон, т. пл. 239°; оксим, т. пл. 229°; $CH_3COCHRCONHC_6H_4CH_3$-*o* (III), т. пл. 203—204°; фенилгидразон, т. пл. 230°; $CH_3COCHRCONHC_6H_4CH_3$-*n* (IV), т. пл. 205°; фенилгидразон, т. пл. 231°; $CH_3COCHRCONHC_6H_4OCH_3$-*o*, т. пл. 145°; $CH_3COCHRCONHC_6H_4OCH_3$-*n*, т. пл. 196°; $CON(C_6H_5)N{=}C(CH_3)CHR$, т. пл. 197°; $COON{=}C(C_6H_5)CHR$, т. пл. 198°; $COON{=}C(CH_3)CHR$, т. пл. 194°; $COCH_2C(CH_3)_2CH_2COCHR$, т. пл. 240°. В результате 2-часового кипячения 7 *г* II в 150 *мл* спирта с 10 *мл* конц. HCl был получен ксантен (V), т. пл. 99—100°; автор предполагает, что образование V происходит за счет взаимодействия промежуточного $C_6H_4OC_6H_4CHCl$ со спиртом. В-ва II, III и IV легко растворяются в конц. H_2SO_4. Р-ция I с ацетоном в описанных условиях дает в-во с т. пл. 222° (из тетрагидрофурана), которое, судя по анализу, представляет собой R—O—R. Е. Головчинская

8012. **Окись бензонитрила и ω-динитростиролы. Монфорте, Ло-Веккьо** (Benzonitrilossido e ω-dinitrostiroli. Monforte Pietro, Lo Vecchio Giacomo), Ann. chimica, 1956, 46, № 1-3, 84—90 (итал.)

В продолжение работы (РЖХим, 1958, 3494) изучена р-ция окиси бензонитрила (I) с ω-*o*-динитро- (II), ω-*м*-динитро- (III) и ω-*n*-динитростиролом (IV). В соответствии с ранее высказанными теоретич. предположениями выходы конечных продуктов снижаются в порядке III > ω-нитростирол > IV > II. Образующиеся 3-фенил-5-*o*-нитрофенил-(V), 3-фенил-5-*м*-нитрофенил-

(VI) и 3-фенил-5-*п*-нитрофенил-4-нитро-Δ^2-изоксазолин (VII) при нагревании выше т-ры плавления теряют HNO_2 и превращаются соответственно в 3-фенил-5-*о*-нитрофенил- (VIII), 3-фенил-5-*м*-нитрофенил- (IX) и 3-фенил-5-*п*-нитрофенилизоксазол (X). Р-цию между I и II проводят в эфире, как описано ранее (Gazz. chim. ital., 1952, 82, 133), получают V, выход 37,2%, т. пл. 130,5—131,5° (из сп.). 1 *г* V и 5 *г* мочевины нагревают 30 мин. при 150°, обрабатывают кипящей водой, из осадка выделяют VIII, т. пл. 86—87° (из сп.). Аналогично V получают (в-во, выход в %, т. пл. в °С): VI, 93,1, 116—117 (разл.); VII, 49,68, 120—121 (разл.; из сп.). VI превращают в IX нагреванием с 10%-ным водн. р-ром мочевины при 160° 24 часа, т. пл. 180,5—181,5° (из ацетона). VII при нагревании до т-ры на несколько градусов выше т-ры плавления образует X, т. пл. 226—227° (из сп.). Л. Яновская

8013. Окись бензонитрила и нитрофенилацетиленовые соединения. Ло-Веккьо, Монфорте (Benzonitrilossido e composti nitrofenilacetilenici. Lo Vecchio Giacomo, Monforte Pietro), Gazz. chim. ital., 1956, 86, № 5-7, 399—405 (итал.)

Проведена конденсация окиси бензонитрила (I) с *о*- (II), *м*- и *п*-нитрофенилацетиленом; получены 5-*о*-нитрофенил- (III), 5-*м*-нитрофенил- (IV) и 5-*п*-нитрофенил-3-фенилизоксазолы (V). Реакционная способность нитрофенилацетиленов изменяется в порядке мета > пара > орто. При аналогичной конденсации I с *о*-, *м*- и *п*-нитрофенилпропиоловыми к-тами образуются соответственно 5-*о*-нитрофенил-(VI), 5-*м*-нитрофенил- (VII) и 5-*п*-нитрофенил-3-фенилизоксазолкарбоновые-4 к-ты (VIII). При декарбоксилировании нагреванием выше т-ры плавления VIII дает V. В этих условиях VI и VII осмоляются. Смесь 2 *г* II и I (из 4 *г* хлорбензальдоксима) в эфире кипятят 1 час, р-ритель удаляют, получают III, т. пл. 86—87° (из сп.). Аналогично получают (в-во, т. пл. °С): IV, 180,5—181,5 (из сп.); V, 226—227 (из сп.); VI (остаток после удаления р-рителя растворен при нагревании в спирте, первая фракция кристаллов — дифенилфуроксан, из маточного р-ра выделяется VI), 212—213 (из сп.); VII (остаток после удаления р-рителя растворяют в водн. спирте, осадок обрабатывают разб. р-ром соды, фильтруют, подкисляют, извлекают эфиром), 249—250 с разл.; VIII (выделяется при охлаждении реакционной смеси льдом), 182—183. Л. Яновская

8014. Химия ненасыщенных лактонов. I. Реакция оксазлонов с фенилмагнийбромидом. Филлер, Уисмар (Chemistry of unsaturated lactones. I. Reaction of oxazolones with phenylmagnesium bromide. Filler Robert, Wismar James D.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 7, 853—855 (англ.)

Детально исследовалась р-ция 2-фенил-4-бензилиденоксазолона-5(4H) (I) с C_6H_5MgBr (II). Показано, что она не зависит от характера р-рителя (эфир, C_6H_6) и т-ры, но зависит от соотношения реагентов, порядка прибавления и разбавления. Так, при прибавлении I к избытку II (3 : 1), как основное соединение образуется при сильном разбавлении $C_6H_5CH{=}C(NHCOC_6H_5)$-$C(C_6H_5)_2OH$ (III) (66%), а при меньшем разбавлении — оксазолин $C_6H_5CH{=}CC(C_6H_5)_2OC(C_6H_5){=}N$ (IV) (83%).

При обратном порядке прибавления при соотношении реагентов 1 : 1 большая часть I возвращается неизмененным и с незначительным выходом образуется $C_6H_5CH{=}C(COC_6H_5)NHCOC_6H_5$, т. пл. 144—145° (из бзл.). Аналогично 2-метил-4-бензилиденоксазолон-5(4H) со II при сильном разбавлении образует $C_6H_5CH{=}$ $={}C(NHCOCH_3)C(C_6H_5)_2OH$, т. пл. 144—146°, при нагревании которого с $(CH_3CO)_2O$ получен соответствующий оксазолин, т. пл. 95—96°. Нагревание IV с $(CH_3)_2SO_4$ с последующей обработкой 6 н. HCl приводит к хлорметилату IV, т. пл. 108—111° (из лед. CH_3COOH). Для подтверждения строения полученных соединений приведены также данные УФ- и ИК-спектров. К 0,15 моля II в 115 *мл* абс. эфира (из 3,65 *г* Mg и 23,6 *г* C_6H_5Br) прибавляют 1 час 0,05 моля I в 250 *мл* эфира, кипятят 1,5 часа, разлагают 10%-ным р-ром H_2SO_4, получают III, т. пл. 163—164° (из бзл.). При проведении р-ции в 150 *мл* общего объема эфира получают IV с примесью III, который отделяют хроматографированием над Al_2O_3 (вымывают эфиром), т. пл. 161—163° (из сп.-воды, 7 : 3). Все т-ры плавления исправлены. М. Линькова

8015. Пятиокись фосфора-пиридин — новое сочетание для применения в реакции Бишлера — Напиральского. Ито, Сугасава (Phosphorous pentoxide-pyridine: A new combination for Bischler — Napieralski reaction. Itoh Nobuo, Sugasawa Shigehiko), Tetrahedron, 1957, 1, 45—48 (англ.)

При проведении в обычных условиях р-ции получения 3,4-дигидроизохинолинов (I) по Бишлеру — Напиральскому из N-ацильных производных замещ. β-фенилэтиламинов (II) наличие в II групп, чувствительных к к-там, может привести к нежелательным результатам. Так N-(β этилендиокси)-бутирил-3,4-диметокси-II при действии $POCl_3$ в кипящем C_6H_6 дает преимущественно изоксалиновое производное (III). В связи с этим предложено проводить циклизацию II действием

P_2O_5 в пиридине (IV). К слабо кипящему р-ру 0,5 *г* N-ацетил-3,4-диметокси-II в 30 *мл* IV прибавляют в 4 приема тесную смесь 5 *г* P_2O_5 и 50 *г* сухого очищ. морского песка, кипятят 6 час., декантируют р-р, остаток извлекают горячим IV и объединенные р-ры упаривают в вакууме. Оставшийся сироп растворяют в C_6H_6, извлекают разб. HCl, кислотные вытяжки подщелачивают, вновь извлекают C_6H_6 и получают 6,7-диметокси-1-метил-I (V), выход 85%, т. пл. 108—109° (из гексана). Аналогично синтезируют 6,7-диметокси-1-фенил-I, выход 83%, т. пл. 120° (из этилацетата), и 6,7-диметокси-1-метилен-2-бензил-1,2,3,4 - тетрагидроизохинолин (VI), выделяемый в виде неустойчивого на воздухе масла. Неочищ. VI обрабатывают HCl (к-той) и KJ и получают йодбензилат V, выход 76% (в пересчете на исходный II), т. пл. 183—184° (из сп.). Тот же йодбензилат получают действием $C_6H_3CH_2Cl$ и KJ на V. 0,2 *г* неочищ. VI в 30 *мл* IV при охлаждении водой окисляют р-ром 0,2 *г* $KMnO_4$ в 30 *мл* воды и выделяют из фильтрата 0,2 *г* N-бензилкоридальдина (VII), т. пл. 84° (из гексана). VII выделен также при непосредственном окислении декантированного реакционного р-ра, полученного после циклизации N-ацетил-N-бензил-3,4-диметокси-II. Для сравнения VII синтезирован окислением 1 *г* хлорбензилата 6,7-диметокси-I в 10 *мл* воды р-ром 8 *г* $K_3Fe(CN)_6$ в 60 *мл* 10%-ного NaOH, выход 86%. Г. Браз

8016. N-винилоксазолидон-2. Дрексель (N-vinyl-2-oxazolidone. Drechsel Erhart K.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 7, 849—851 (англ.)

Описаны синтез N-винилоксазолидона-2 (I) и его полимеризация в различных условиях. К 4 молям $(C_2H_5O)_2CO$ медленно прибавляют 4 моля $HN(CH_2CH_2OH)_2$, нагревают до кипения, отгоняют 84% образовавшегося спирта через колонку, остаток спирта удаляют в вакууме, полученный N-(β-оксиэтил)-оксазолидон-2 (II) обрабатывают углем и фильтруют в горячем состоянии; выход II 98% (неочищ.), первые порции легко перегоняются при 162°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4823, однако в дальнейшем во время перегонки проявляется

тенденция к разложению. К 2 молям II в 200 *мл* безводн. C_6H_6 при 30 ± 5° постепенно прибавляют за 3 часа 2 моля $SOCl_2$, пропускают через реакционную смесь медленный ток N_2 (~ 12 час.), нейтрализуют HCl действием $NaHCO_3$, фильтруют, удаляют р-ритель и получают N-(β-хлорэтил)-оксазолидон-2 (III). выход 80,6% (неочищ.), т. кип. 100°/0,1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4900. К р-ру трет-C_4H_9OK (из 1,02 *г-атома* K и 700 *мл трет*-C_4H_9OH) прибавляют 2,5 часа 1,002 моля III. При этом т-ра поднимается с 60° до кипения, кипение поддерживают до конца прибавления III, затем кипятят еще 20 час., фильтруют и отгоняют р-ритель. Выход I 79,6% (неочищ.), т. кип. 70°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4932, т. пл. ~ −15°. К р-ру 20 *г* I в 80 *г* ксилола прибавляют 0,6 *г* азодиизобутиронитрила (IV), нагревают 3 часа при ~ 95°, отфильтровывают выделившийся белый твердый поли-I и промывают ксилолом, выход 70,5%. Полученный полимер имеет мол. в. ~ 1250, растворим в воде. Получены также растворимые в воде гомополимеры I с мол. в. 450—100 000. Капли I на воздухе превращаются через несколько дней в прозрачные твердые оранжевые шарики. При нагревании до 80° в присутствии перекиси бензоила I дает темную вязкую жидкость. В тех же условиях в присутствии IV образуются прозрачные оранжевые растворимые в воде стекла. При нагревании р-ра 1 ч. I в 4 ч. $CH_2=CHCN$ до 80° в присутствии IV получается каучукоподобная бесцветная полупрозрачная масса, нерастворимая в воде. Приведены кривые ИК-спектров оксазолидона-2, I, II и III.

Г. Браз

8017. **Изучение мезоионных соединений. I. Бромирование 3-фенилсиднона. II. Меркурирование 3-фенилсиднона. Като, Накахара, Ота** (メソイオン化合物に關する研究. 第1〜2報. 加藤博, 中原邦彦, 大田正樹), 日本化學雜誌. Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 8, 1304—1308 (японск.)

I. Бромирование 3-фенилсиднона (I) Br_2 в $(CH_3CO)_2O$ при 0° (см. Baker W. и др., J. Chem. Soc., 1949, 307) с последующей отгонкой избытка р-рителя в вакууме дало не 3-фенил-4-бромсиднон (II), а в-во состава $C_{17}H_{10}O_4N_4$, т. пл. 95° (из сп.); однако при разложении реакционной смеси водой удается выделить II с выходом 13%. Действие Br_2 на I в лед. CH_3COOH дало II с выходом 20%; бромирование в $CHCl_3$ в присутствии $CaCO_3$ при 0° привело к II, выход 51%, однако в отсутствие $CaCO_3$ получено масло; в эфире с $CaCO_3$ выход II составил 78%, без $CaCO_3$ получено только 14% II; в CCl_4 с $NaHCO_3$ выход II составил 42%. Бромирование I BrJ в $CHCl_3$ (~ 20°, 2 часа) дало масло неустановленного строения; в тех же условиях, но в присутствии $CaCO_3$ получен II, выход 10%. Кипячение I в $CHCl_3$ (15 мин.) с N-бромсукцинимидом или N-бромфталимидом дало II с выходом соответственно 78 и 68%. Высокий выход II (71%) получен также при действии на I N-бромацетамида в $CHCl_3$ (~ 20°, 2 часа).

II. К 5 *г* I в 400 *мл* 50%-ного CH_3OH + 5 *г* CH_3COONa добавляют р-р 10,7 *г* $HgCl_2$ в 50%-ном CH_3OH, перемешивают 30 мин., выход 3-фенил-4-хлормеркурисиднона (III) 95%, т. разл. 194—194,5° (из CH_3OH). При действии р-ра 0.2 *г* KBr и 0,1 *мл* Br_2 в 15 *мл* воды на 0,5 *г* III в 40 *мл* 80%-ного CH_3OH (охлаждение) образуется II, выход 78%, т. пл. 144,5° (из CH_3OH). При действии на р-р 1 *г* III в 30 *мл* CH_3OH 0,85 *г* J_2 и 0,5 *г* KJ в 40 *мл* CH_3OH (охлаждение) получен 3-фенил-4-йодсиднон (IV), выход 70%, т. разл. 164—165°, IV образуется также при действии на III р-ра J_2 в CH_3OH, выход 81,5%. 1 *г* I в 50 *мл* метанола перемешивают 2 часа с 2 *г* $(CH_3COO)_2Hg$ в 150 *мл* метанола, получают 3-фенил-4-ацетоксимеркурисиднон (V), выход 94%, т. пл. 201—202° (разл.; из сп.). 2 *г* III в 80 *мл* метанола обрабатывают 1,5 *г* KJ в 20 *мл* метанола, получают *бис*-(3-фенилсидонил-4)-ртуть (VI), выход 75%, т. пл. 279—280° (разл.; из сп.). При действии на VI в метаноле $HgCl_2$ (20°, 1 час 20 мин.) образуется III, выход 91%, а при действии на VI в метаноле $(CH_3COOH)_2Hg$ получен V, выход 77,5%.

Л. Яновская

8018. **Аналгетики центрального действия. Производные тиазана. Моррен, Живкович, Леви** (Analgésiques à action centrale. Dérivés du thiazane. Morren H., Zivkovic D., Levis S.), J. pharmac. Belgique, 1957, 12, № 3-4, 128—133 (франц.; рез. флам.)

Синтезированы 4 производных N-пропилтиазана: $CH_2CH_2SCH_2CH_2NCH_2CHRCH_3$ (Ia и Iб) и $CH_2CH_2SCH_2CH_2NCH(CH_3)CH_2R$ (IIa и IIб), где а $R = C(C_6H_5)_2CON(CH_2)_3CH_2$; б $R = C(C_6H_5)_2COC_2H_5$. Изучено фармакологич. действие полученных в-в сравнительно с морфином и с пантальгином. Смесь Ia (α-[*dl*]) и IIa (β-[*dl*]) получают в результате конденсации $CH_2CH_2SCH_2CH_2NCH_2CHClCH_3$ (III) с $(C_6H_5)_2CHCON(CH_2)_3CH_2$ (IV): к взвеси $NaNH_2$ (полученного из 11,5 *г* Na в жидком NH_3) в 300 *мл* толуола добавляют порциями 108,8 *г* IV, кипятят 1,5 часа, после охлаждения приливают р-р 72 *г* III в толуоле и кипятят 5 час., продукт р-ции извлекают разб. HCl, р-р подщелачивают, извлекают эфиром, сгущают, вымораживают и выделяют Ia, выход 21%, т. пл. 193—195°; оставшееся в маточных р-рах в-во обрабатывают в *изо*-C_3H_7OH (V) фумаровой к-той, соль многократно кристаллизуют и выделяют из нее IIa, выход 23%, т. пл. 56—57°. Iб (β-[*dl*]) может быть получен нагреванием (16 час., 155°) 56,2 *г* N-формилтиазана (из тиазана и CCl_3COH) с 32 *г* $(C_6H_5)_2C(CN)CH(CH_3)CH(OC_2H_5)_2$ (из дифенилацетонитрила (VI) и $CH_3CHBrCH(OC_2H_5)_2$) в присутствии 9,5 *мл* 82%-ной HCOOH и 4 *мл* конц. HCl после обработки водой выделяют α-[*dl*]-$(C_6H_5)_2C(CN)CH(CH_3)CH_2NCH_2CH_2SCH_2CH_2$ (VII) из хлоргидрата, выход 76%, т. пл. 115—116° (из V); бромгидрат VII, т. пл. 242—243°; 36 *г* VII в ксилоле нагревают (110°, 10 час.) с C_2H_5MgBr (из 10 *г* Mg и 53 *г* C_2H_5Br), смесь, полученную после разложения комплекса, кипятят с 250 *мл* конц. HCl 24 часа, р-р выделившегося в-ва в V вымораживают 2 дня, отделяют 15,2 *г* $(C_6H_5)_2CHCH(CH_3)CH_2NCH_2CH_2SCH_2CH_2 \cdot HCl$, т. пл. 179—181°; из фильтрата, после отгонки V, получают Iб, выход 8 *г*, т. пл. 158—159° (из эф.). Iб может также быть получен одновременно с IIб путем смешения взвеси Na-производного VI (из 175 *г* VI и $NaNH_2$ в жидком NH_3) с 143,5 *г* III в толуоле при 40° и кипячении (5 час.); полученную смесь VII и его изомера $(C_6H_5)_2C(CN)CH_2CH(CH_3)NCH_2CH_2SCH_2CH_2$ (VIII) (выход смеси 81,6%, т. пл. 98—104°) растворяют в V, подкисляют 48%-ной HBr, отгоняют часть V, добавляют CH_3OH и выделяют VII · HBr, выход 91,7 *г*; из него получают 68,4 *г* VII, фильтрат упаривают досуха, из остатка получают VIII · HCl, т. пл. 208—210° (из сп.), из которого выделяют VIII, выход 50 *г*, т. пл. 134—135° (из V). Р-р 43 *г* VIII в ксилоле обрабатывают C_2H_5MgBr (из 12 *г* Mg и 66 *г* C_2H_5Br), после разложения комплекса гидролизуют смесь 3 часа при 100° с 60 *мл* конц. HCl и 150 *мл* воды, подщелачивают и выделяют в эфире IIб · HCl, выход 12,5 *г*, т. пл. 198—200° (из этилацетата + ацетон).

Е. Головчинская

8019. **Бромирование производных тиазола N-бромсукцинимидом. Михайлов Б. М., Броновицкая В. П.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 3, 726—731

При бромировании тиазола (I), 4-метил-I (II), 2,4-диметил-I (III) и 2,4,5-триметил-I (IV) N-бромсукцини-

мидом (V) получены 2-бром-I (VI), 2-бром-II (VII), 5-бром-III (VIII) и 2,5-диметил-4-бромметил-I (IX) соответственно. Присутствие перекиси бензоила на течение р-ции бромирования I и II не влияет. Строение полученных соединений установлено: VI — превращением через Li-производное в 2-тиазолилфенилкарбинол, VII — отличием от синтезированного 4-бромметил-I (X) и IX — сравнением с полученными изомерными 4,5-диметил-2-бромметил-I (XI) и 2,4-диметил-5-бромметил-I (XII). 10 *г* I, 21 *г* V в 30 *мл* абс. CCl_4 нагревают 45 мин. при 67°, получают VI, выход 12,5%, т. кип. 70—75°/15 *мм*. 18 *г* II, 32 *г* V в 50 *мл* абс. CCl_4 нагревают 30 мин. при 60°, получают VII, выход 26%, т. кип. 79—81°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,5775, d^{20}_{20} 1,7045; бромгидрат, т. пл. 169—170°. 5 *г* 4-хлорметил-I, 7,5 *г* свежеплавленного CH_3COOK в 10 *мл* лед. CH_3COOH кипятят 2 часа, обрабатывают водой и экстрагируют эфиром 4-тиазолилметилацетат (XIII), выход 79%, т. кип. 117—119°/14 *мм*; пикрат, т. пл. 121—131°. 4,6 *г* XIII, 2,5 *г* KOH в 20 *мл* спирта оставляют на холоду на 24 часа, упаривают, растворяют в воде и экстрагируют эфиром 4-оксиметил-I (XIV), выход 77,5%, т. кип. 123—125°/15 *мм*; пикрат, т. пл. 158—159°. 2,6 *г* XIV с 30 *мл* 48%-ной HBr нагревают (трубка, 120°, 12 час.), упаривают, получают бромгидрат X, выход 33%, т. пл. 192—193° (из абс. сп.). 10 *г* III, 5,3 *г* V в 10 *мл* CCl_4 нагревают (50° 15 мин.), получают VIII, выход 74%, т. кип. 75—80°/9 *мм*. Из IV аналогично получают IX, выход 21,6%, т. кип. 88—90°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,547, d^{20}_{20} 1,3383; пикрат, т. пл. 106,5—108°; бромгидрат, т. пл. 190—191°. 3 *г* 4,5-диметил-2-оксиметил-I в 30 *мл* 48%-ной HBr нагревают (трубка, 120°, 12 час.) и выделяют в виде пикрата XI, т. пл. 101,5—103° (из абс. сп.). Из 2,4-диметил-5-оксиметил-I аналогично X получают бромгидрат XII, выход 38,3%, т. пл. 134—135° (из абс. сп.)

М. Линькова

8020. Алкилирование тиазолидиндиона-2,4. Ло Цзянь-бэнь, Шропшир (The alkylation of 2,4-thiazolidinedione. Lo Chien-Pen, Shropshire Elwood Y.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 8, 999—1001 (англ.)

Действием галоидных алкилов на K-соль тиазолидиндиона-2,4 (I, основание — Ia) в $HCON(CH_3)_2$ получен ряд $RNCOSCH_2CO$ (II). Испытания против *Stemphylium sarcinaeforme* и *Monilinia fructicola* показали, что II являются слабыми фунгицидами. К горячему р-ру 160 *г* Ia в 250 *мл* спирта прибавляют р-р 84 *г* KOH в 200 *мл* спирта, размешивают без охлаждения 2 часа и при ~ 0° отделяют I, выход 83%, т. разл. 247—250°. К суспензии 0,3 моля I в 150 *мл* $HCON(CH_3)_2$ медленно прибавляют 0,3 моля RX, кипятят 4 часа, выливают в 500 *мл* воды и отфильтровывают II (жидкие II экстрагируют $CHCl_3$ или CH_2Cl_2) (перечисляются RX, выход II в %, т. пл. в °C (из сп.) или т. кип. в °C/*мм*): *изо*-C_4H_9Br, 67,5, 150—153/17 ($n^{20}D$ 1,5128); *н*-$C_8H_{17}Br$, 75, 118—120/0,2 ($n^{21}D$ 1,4980); хлористый 5,5,7,7-тетраметил-2-октенил, 58, 135—138/0,2 ($n^{20}D$ 1,5083); $ClCH_2COOC_2H_5$, 60, 107—110°/0,15 ($n^{21}D$ 1,5130); $C_6H_5CH_2Cl$, 80, 62—63; *о*-$ClC_6H_4CH_2Cl$, 70, 49,5—51,5; *п*-$ClC_6H_4CH_2Cl$, 76, 97—98; 2,4-$Cl_2C_6H_3CH_2Cl$, 60, 68,5—70,5; 3,4-$Cl_2C_6H_3CH_2Cl$, 78, 91—92,5; *п*-$O_2NC_6H_4CH_2Cl$, 78, 117—118; 2,4-$Cl_2C_6H_3OCH_2CH_2Br$, 52, 78—80; 2,4-$Cl_2C_6H_3(OCH_2CH_2)_2Cl$, 66,5, 92—93.

Б. Дубинин

8021. Исследования в области азометиновых красителей. III. Об азометиновых красителях из 3-алкил-1-(карбокси- и дикарбоксибензтиазолил-2′)-пиразолонов-5. Соловьева И. А., Крашенинникова М. В., Арбузов Г. И., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 11, 3036—3042

Для выяснения влияния остатка бензтиазола-2′ (I) в положение 1 пиразолонового кольца на изменение интенсивности дополнительной полосы поглощения красителя синтезирован ряд азометиновых красителей *п*-$(C_2H_5)_2NC_6H_4N{=}CC(C_{17}H_{35}){=}NN(R)CO$ (II). Введение COOH-групп в I вызывает незначительный батохромный сдвиг (до 8 *мμ*) максимумов поглощения. В желатиновых р-рах II окраска повышается сравнительно со спирт. р-рами в зависимости от кол-ва и положения COOH-групп. При цветном проявлении в желатиновом слое II обладают большей избирательностью поглощения сравнительно с 1-арилпроизводными. Получены промежуточные карбоновые к-ты (приводятся названия, кол-во $H_2NNH_2 \cdot H_2O$ (III) в *г*, кол-во стеароилуксусного эфира (IV) в *г*, т-ра бани в °C, продолжительность нагревания в часах, выход в %, т. пл. в °C): 1-(5′-карбоксибензтиазолил-2′)-3-гептадецилпиразолон-5, 2,09, 3,9, 110, 2,5, 56, ~ 300° (из сп.); 1-(6′-карбоксибензтиазолил-2′)-3-гептадецилпиразолон-5, 4, 18,7,8, 110, 3, 61,2, ~ 300° (из лед. CH_3COOH (V); 1-(5′, 7′-дикарбоксибензтиазолил-2′)-3-гептадецилпиразолон-5, 2, 53, 3,9, 100, 4, 40, 296—297° (из CH_3OH); 1-(5′,6′-дикарбоксибензтиазолил-2′)-3-гептадецилпиразолон-5, 2,53, 3,9, 100, 3, 34,6, 233—234 (из V); 1-(6′,7′-дикарбоксибензтиазолил-2′), 3-гептадецилпиразолон-5, 2,53, 3,9, 100, 3, 40,7, 204—205 (из V). Из к-т получены (способ см. ниже) II (приводятся R, способ выделения, выход неочищ. в %, т. пл. в °C): 5′-карбоксибензтиазолил-2′, кристаллизуется при охлаждении, 38, 249—250 (из сп.); 6′-карбоксибензтиазолил-2′, приливают 25 *мл* насыщ. р-ра NaCl, 88,3, 182—183 (из V); 5′,7′-дикарбоксибензтиазолил-2′, добавляют 100 *мл* эфира, 84,3, 218—219 (из V); 5′,6′-дикарбоксибензтиазолил-2′, 100 *мл* эфира, 72,5, 165—167 (из V); 6′,7′-дикарбоксибензтиазолил-2′, 100 *мл* эфира, 65,4, 185—186 (из V). К теплому р-ру 0,02 моля 4-хлор-3-нитробензойной к-ты, 1 *г* NaOH в 25 *мл* воды приливают теплый р-р полисульфида Na (из 12,6 *г* $Na_2S \cdot 9H_2O$, 4,7 *г* S и 13 *мл* воды) и размешивают при (~ 100°, 2 часа), прибавляют 0,04 моля CS_2 и нагревают еще 15 час. и подкисляют CH_3COOH, получают 2-меркаптобензтиазолкарбоновую-5 к-ту (VI), выход 91%, т. пл. 300—303° (осаждение CH_3COOH из Na_2CO_3-р-ра; из сп.). К р-ру 2,1 *г* VI в 3 *мл* 40%-ного NaOH и 3 *г* льда медленно прибавляют при 0—5° 15,6 *мл* 18%-ного р-ра NaClO; осадок растворяют в 6 *мл* воды и приливают при < 0° 3 *мл* III в 4 *мл* воды; через 12 час. подкисляют CH_3COOH до слабой р-ции на конго, осадок растворяют в 20 *мл* 15%ного р-ра CH_3COONa, фильтруют и разб. HCl выделяют 2-гидразинобензтиазолкарбоновую-5 к-ту, выход 74%, т. пл. > 300°. 0,02 моля 2-гидразинобензтиазолмоно- или дикарбоновой к-ты растворяют в 25 *мл* воды и 5 *мл* 20%-ного р-ра NaOH, подкисляют 5 *мл* CH_3COOH; к полученной суспензии приливают р-р 7,8 *г* IV в 40 *мл* C_3H_7OH и нагревают при размешивании; охлаждают, прибавляют 100 *мл* воды и HCl (к-той) по конго осаждают соответствующий пиразолон. К теплому р-ру последнего (0,001 моля) в 15 *мл* абс. спирта добавляют 0,0011 моля *п*-нитрозодиэтиланилина и 0,001 моля пиперидина; нагревают ~ 100°, 2 часа), через 12 час. отделяют II. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 1300.

П. Соков

8022. О характере реакции ненасыщенных соединений с тритилнатрием в присутствии комплексообразователей. III. Виттиг, Виттенберг (Über die Reaktionsweise von ungesättigten Verbindungen gegenüber Tritylnatrium bei Anwesenheit von Komplexbildnern. III. Wittig Georg, Wittenberg Dietmar), Liebigs Ann. Chem., 1957, 606, № 1-3, 1—23 (нем.)

В развитие предыдущей работы (см. РЖХим, 1956, 890) показано, что способность к полимеризации под действием $(C_6H_5)_3CNa$ (I) падает в ряду акрилонитрил (II), бутадиен (III), изопрен (IV), 2,3-диметилбутадиен. Последний не полимеризуется и не присоединяет

I. Из циклооктатетраена (V) и I в эфире (~ 20°) получены после гидролиза на воздухе циклооктатриен-1,3,5 (VI), выход 57%, т. кип. 146,5—147,5°/740 *мм*, $n^{25}D$ 1,5183 и $((C_6H_5)_3CO)_2$ (**VII**), выход 73%, т. пл. 175—178° (разл.), а в тетрагидрофуране — полимер, трифенилметан (**VIII**), выход 63%, и немного **VI**, что связано с увеличением редокс-потенциала $(C_6H_5)_3C^-/(C_6H_5)_3C\cdot$ с переходом от эфира к тетрагидрофурану. Циклогексадиен-1,3 металлируется **I**, образуя после разложения реакционной смеси водой C_6H_6 и **VIII**. $CH_2{=}CHCl$ (**IX**) и $CH_2{=}CHOC_6H_5$ (X) образуют при действии **I VIII** и выделяют C_2H_2. Комплексообразователи (КО) препятствуют полимеризации, индуцируемой **I**, обрывая цепи на стадии присоединения **I** к диену и образуя с продуктом присоединения (ПП) устойчивые комплексы. Одновременно КО ускоряют присоединение **I** к диену, которое может протекать в 1,2- и 1,4-положения. С понижением эффективности КО увеличивается их способность ускорять присоединение **I** к диену и растет относительное кол-во 1,4-ПП в реакционной массе. $(C_6H_5)_3B$ (**XI**) с **I** и **III—IV** ведет только к 1,2-ПП; $(C_6H_5)_2Be$ (**XII**) — преимущественно к 1,4-ПП. С увеличением радиуса и понижением валентности центрального атома устойчивость комплексов падает в ряду КО: **XI**, $(C_6H_5)_3Al$ (**XIII**), **XII**, $(C_6H_5)_2Mg$ (**XIV**), C_6H_5Li (**XV**) — настолько, что **XV** является уже инициатором полимеризации. В присутствии **XIII** из **I** и **IV** образуется только 1,2-ПП, из **I** и **III** — 1,2-ПП с небольшой примесью 1,4-ПП. К охлажд. р-ру 0,3 моля $AlCl_3$ в 150 *мл* абс. эфира прибавляют по каплям в N_2 1 моль **XV** в эфире, спустя час сливают р-р с осадка, отгоняют ²/₃ эфира, из остатка при 0° выделен эфират **XIII**, выход 54%, т. пл. 127—128° (из толуола); после удаления эфира при 200°/0,005 *мм* получен **XIII**, выход 79%, т. пл. 225—228° (из ксилола). К 23 ммолям **XIII** в 20 *мл* абс. эфира прибавляют 20,5 ммоля **I** в эфире, в образовавшийся $[(C_6H_5)_3C \rightarrow Al(C_6H_5)_3]Na$ прибавляют 0,2 моля **III** и 5 *мг* гидрохинона, после недельного встряхивания из охлажд. до —70° смеси отделяют кристаллы смеси 1,1,1-трифенилпентена-4 (**XVI**) и 1,1,1-трифенилпентена-3 (**XVII**), окислением которой $KMnO_4$ и K_2CO_3 в ацетоне получена γ,γ,γ-трифенилмасляная к-та (**XVIII**), выход 41%, т. пл. 153—154,5°, и β,β,β-трифенилпропионовая к-та (**XIX**), выход 0,2%, т. пл. 179—180°. Из фильтрата после отделения **XVI—XVII** обработкой разб. H_2SO_4 и упаривания выделено 70 *мг* *п*-бензгидрилтетрафенилметана (**XX**) и 300 *мг* **VIII**. Аналогично проведены следующие р-ции (указаны реагенты, т-ра в °С, продолжительность р-ции в часах, продукты р-ции и их выход в %): а) со стадией окисления — **I**, **III** и **XII**, ~ 20, 24, **XIX**, 41, **XVIII**, 2; **I**, **IV** и **XII**, 100, 20, **XIX**, 40, 1,1,1-трифенилпентанон-4 (**XXI**), 25; **I**, **IV** и дициклогексиламин (**XXII**), —, **XIX**, 43, **XXI**, 24; б) без окисления реакционной смеси — **I**, **IV** и **XIV**, ~ 20, 2 недели, **VIII**, —; **I** и **IV**, ~ 20, 2 недели, **VIII**, 76; **I**, стирол (**XXIII**) и **XXII**, ~ 20, 1 неделя, 1,1,1,3-тетрафенилпропан (**XXIV**), 78,5, **VIII**, —; **I**, **XXIII** и **XI**, —, 0,2, **XXIV**, 37, **VIII**, —; **I**, **XXIII** и **XIII**, ~ 20, 1 неделя, **XXIV**, 66; **I**, **XXIII** и **XII**, ~ 20, 24, **XXIV**, 67, **VIII**, 12; **I** и **II**, —, —, нитрил **XVIII**, 70, т. пл. 137,5—138°; **I**, **V** и **XI**, ~ 20, несколько часов, **VII**, 84, **VIII**, 11, **XX**, —, **VI**, т. кип. 35,5—36°/12 *мм*; **I**, **IX** и **XI**, —50, несколько секунд, **VIII**, 85; **I** и **IX**, ~ 20, **VIII**, 83, C_2H_2, —; **I**, **X** и **XI**, 80, 24, Na-трифенилфеноксиборат. 64, **VIII**, 78, C_2H_2, —; **I**, **V** и бензофенон, ~ 20, 30 мин., **VII**, 73, **VIII**, —, **XX**, —; 1,2-*бис*-(дифенилоксиметил)-циклооктатриен-3,5,7-моноацетат (**XXV**), 22, т. пл. 187—188°. Гидролизом **XXV** спирт. NaOH получен *бис*-(дифенилоксиметил)-циклооктатриен-3,5,7, т. пл. 108—111°. Выделены также комплексы (указаны компоненты, т. разл. в °С): **I**, **III**, **XI**, $(CH_3)_4NCl$ (**XXVI**), 220—225; **I**, **II**, **XI**, **XXVI**, 225; **I**, **V**, **XI**, **XXVI**, 220; **I**, **IX**, **XI**, **XXVI**, 250; **I**, **XXIII**, **XI**, **XXVI**, 170—171. Сольват последнего с CH_3NO_2, т. пл. 200°, не теряет CH_3NO_2 даже при 100°/0,005 *мм*. 0,3 моля $(C_6H_5)_3P$ и 0,4 моля C_2H_5Br нагревают в автоклаве (15 час., 120°), получен $(C_6H_5)_3P(C_2H_5)Br$ (**XXVII**), выход 96%, т. пл. 203—205°. Эквимолярную смесь **XXVII** и **XV** в эфире встряхивают 3 часа, добавляют $(C_6H_5)_3CCH_2CHO$ (**XXVIII**), нагревают 3 часа при 60°, разлагают водой, органич. часть хроматографируют на Al_2O_3 из циклогексана, получен *цис*-**XVII**, т. пл. 123,5—124°, и из маточных р-ров — *транс*-**XVII**, т. пл. 82,3—82,5°. Аналогично из $(C_6H_5)_3P$, *изо*-C_3H_7J и **XXVIII** синтезирован 1,1,1-трифенил-4-метилпентен-3, выход 68%, т. пл. 82,7—83° (из CH_3OH). Двойственность поведения **XI**, ускоряющего присоединение **I** к диенам и ингибирующего полимеризацию, объяснена первоначальным возникновением π-комплекса **XI** с диеном, который затем легко атакуется $(C_6H_5)_3C^-$. Приведены кривые ИК-спектров *транс*- и *цис*-**XVII**, **XVI**, а также комплекса **I** с **III**, **XI** и **XXVI**.

Ф. Величко

8023. Алкилирование галоидными алкилами в присутствии фторбората серебра. Меервейн, Вундерлих (Alkylierungen mit Halogenalkylen und Silberfluoroborat. Meerwein H., Wunderlich K.), Angew. Chem., 1957, 69, № 13/14, 481 (нем.)

При действии $AgBF_4$ (I) и C_2H_5Br на диэтиловый эфир получен фторборат триэтилоксония, выход 87,5%. $BrCH_2CH_2CH_2COOC_2H_5$ действием I превращен в фторборат O-этилбутиролактония, выход 88,2%, а из β бромэтилацетата при этом образуется фторборат 2-метил-1,3-диоксоления, выход 84,5%. С нитрилами I образует устойчивые комплексные соединения, которые с бромистыми алкилами дают фторбораты N-алкилнитрилия. I легко образуется при действии BF_3 на взвесь Ag_2O в растворителе.

А. Берлин

8024. Винильные соединения металлов. IV. Получение винилгерманиевых соединений по методу Гриньяра. Сейферт (Vinyl derivatives of the metals. IV. The preparation of vinylgermanium compounds by the Grignard method. Seyferth Dietmar), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2738—2740 (англ.)

При действии $CH_2{=}CHMgBr$ (**I**) на $(C_2H_5)_2GeCl_2$ (**II**) или $C_2H_5GeCl_3$ (**III**) получены соответственно диэтилдивинилгерман (**IV**) и этилтривинилгерман (**V**). Из **I** и $GeCl_4$ образуется тетравинилгерман (**VI**) и гексавинилдигерман (**VII**). Действием J_2 или Br_2 **VII** превращен соответственно в йодистый (**VIII**) и бромистый тривинилгерманий (**IX**). Приведены соображения о механизме образования **VII**. К р-ру 0,5 моля **I** в 200 *мл* тетрагидрофурана прибавлен р-р 89 ммолей **II** в том же р-рителе; после кипячения 20 час. выделен **IV**, выход 70%, т. кип. 59—60°/28,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4540. Аналогично из 1 моля **I** и 0,17 моля **III** получен **V**, выход 50%, т. кип. 55—57°/28 *мм*, $n^{25}D$ 1,4605. В тех же условиях из 2 молей **I** и 0,445 моля $GeCl_4$ получен **VI**, выход 35,4%, т. кип. 52—54°/27 *мм*, $n^{25}D$ 1,4676, и **VII**, выход 26,1%, т. кип. 55°/0,25—0,35 *мм*, $n^{25}D$ 1,5217, d^{25}_4 1,171. Р-р 23 ммолей **VII** и 23 ммолей J_2 в $CHCl_3$ кипятили 5 час; получен **VIII**, выход 45,6%, т. кип. 71—74°/12 *мм*. Аналогично из **VII** и Br_2 в $CHCl_3$ синтезирован **IX**, выход 23%, т. кип. 58°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,5057. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 74476.

А. Берлин

8025. Взаимодействие окиси этилена с четыреххлористым кремнием и этилтрихлорсиланом. Шостаковский М. Ф., Лавров С. П., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 1, 128—130

Получены продукты частичного взаимодействия окиси этилена (I) с $SiCl_4$ и $C_2H_5SiCl_3$ (II). К 0,2 моля II прибавляют при охлаждении льдом жидкую I до требуемого привеса, из продуктов р-ции выделен $C_2H_5SiCl_2OCH_2CH_2Cl$, выход 44,13%, т. кип. 173—174°/760 *мм*, d_{20}^{20} 1,2360. Так же получены другие

$C_2H_5SiCl_{3-n}$ $(OCH_2CH_2Cl)_n$ (перечисляются *n*, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, d_{20}^{20}): 2, 40, 86/3, 1,2362; 3, 80, 122—123/3, 1,2361. Аналогично синтезированы продукты р-ции I с $SiCl_4$ общей ф-лы $SiCl_{4-n}$ $(OCH_2CH_2Cl)_n$ (перечисляются *n*, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, d_{20}^{20}): 1, 69,42, 153—154/760, 1,4376; 2, 54,58, 226—227/760, 1,4068; 3, 47,01, 123/3, 1,3738; 4, 81, 159/3, 1,3437.

Г. Моцарев

8026. Исправление к статье: Топчиев А. В., Наметкин Н. С., Чернышева Т. И., Дургарьян С. Г. «Некоторые производные дисиланпропана», Докл. АН СССР, 1956, 110, № 1, 97—100

К РЖХим, 1957, 34442.

8027. Изучение кремнийорганических соединений. II. Полимеризация циклического метилсилоксана. III. Молекулярное распределение метилполисилоксана. Кодзима, Гаруми, Вакацуки (有機ケイ素化合物に關する研究. 第2報. 環狀メチルシロキサンの重合反應. 第3報. メチルポリシロキサンの分子量分配. 小嶋邦晴. 雑見二郎, 若月祥吾), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure chem. Sec., 1955, 76, № 11, 1205—1207, 1296; 77, № 12, 1755—1759 (японск.)

II. В продолжение предыдущей работы (см. РЖХим, 1955, 43067) изучена полимеризация $((CH_3)_2SiO)_4$ (I) под влиянием H_2SO_4. При 30° скорость полимеризации I линейно возрастает с увеличением конц-ии H_2SO_4 (от $2{,}57 \cdot 10^{-2}$ до $10{,}28 \cdot 10^{-2}$ *молей/л* *K* возрастает от $4{,}09 \cdot 10^{-6}$ до $26{,}8 \cdot 10^{-6}$). При конц-ии H_2SO_4 $5{,}14 \cdot 10^{-2}$ *молей/л* скорость полимеризации I линейно возрастает с увеличением т-ры (от 30 до 50° *K* изменяется от $8{,}62 \cdot 10^{-6}$ до $31 \cdot 10^{-6}$).

III. Фракционным осаждением из бензольного р-ра бутанолом полимер I (II), полученный из 47,3 *г* I в присутствии 0,24 *г* H_2SO_4 при 30°, разделен на фракции, для которых определен средний мол. вес (M) и степень полимеризации. Построены кривые распределения II по M для II, полученных из I в течение 6, 12 и 48 час. Эксперим. кривые хорошо совпадают с кривыми, построенными на основании теоретич. расчетов по Флори (J. Amer. Chem. Soc. 1936, 58; 1877; Principles of Polimer Chemistry, New York, Ithaca, 1953, p. 81) в предположении, что полимеризация I заключается в поликонденсации силанолов, образующихся при раскрытии цикла I по схеме; $I \xrightarrow{H_2SO_4} HO((CH_3)_2SiO)_nSO_3H$ ($n = 1 \sim 4$, быстро); $HO[(CH_3)_2SiO]_mSO_3H + HO((CH_3)_2SiO)_nSO_3H \rightarrow$ $\rightarrow HO_3SO[(CH_3)_2SiO)]_{m+n}SO_3H + H_2O$ (медленно); $HO_3 \cdot$ $\cdot SO[(CH_3)_2SiO]_{m+n}SO_3H \xrightarrow{H_2O} HO[(CH_3)_2SiO]_{m+n} \cdot$ $\cdot SOH_3 + H_2SO_4$ (быстро).

Л. Яновская

8028. Получение метилгидрополисилоксанов совместным гидролизом метилгидрохлорсиланов и метилхлорсиланов. Окавара, Сакияма (Methylhydropolysiloxanes from cohydrolysis of methylhydrochlorosilanes and methylchlorosilanes. Okawara Rokuro, Sakiyama Minoru), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 5, 547—549 (англ.)

Метилгидрополисилоксаны получены гидролизом смеси $(CH_3)_2SiHCl$ и CH_3SiHCl_2 (I) (т. кип. 35—36°, *d* 0,873) из низкокипящих продуктов р-ции Si и CH_3Cl с CH_3SiCl_3, $(CH_3)_2SiCl_2$ и $(CH_3)_3SiCl$ (II) по описанной методике (РЖХим, 1957, 4459). Выделены следующие в-ва (перечисляются т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): $(CH_3)_3SiOSiH(CH_3)_2$, 85/760, 1,3740, 0,7578; $H(CH_3)_2$-$SiOSiH(CH_3)O(CH_3)_2SiOSiH(CH_3)_2$, 71/26, 1,3862, 0,8623; $H(CH_3)_2SiO[(CH_3)_2SiO]_2SiH(CH_3)_2$, 77/25, 1,3875, 0,8632; $[H(CH_3)_2SiO]_3SiCH_3$, 60/19, 1,3852, 0,8612; $[H(CH_3)_2SiO]_2$-$(CH_3)SiOH(CH_3)SiOSi(CH_3)_2H$, 100/38, 1,3882, 0,8891. При совместном гидролизе I и II получены линейные метилгидрополисилоксаны общей ф-лы $(CH_3)_3SiO[H(CH_3)$-$SiO]_nSi(CH_3)_3$ (перечисляются *n*, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): 1, 141,5/760, 1,3818, 0,8193; 2, 81/28, 1,3862, 0,8556; 3, 105/28, 85,6/10, 1,3880, 0,8798; 4, 77/2, 107/10, 1,3904, 0,8966; 5, 94/2, 1,3920, 0,9136; 6, 104/2, 1,3925, —.

Г. Моцарев

8029. Тетраацилоксисиланы в органическом синтезе. VII. Кремнеангидриды непредельных одноосновных органических кислот в синтезе непредельных кетонов ряда бензола, тиофена и селенофена. Юрьев Ю. К., Еляков Г. Б., Мильштейн И. М., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 11, 3194—3198

Изучено ацилирование C_6H_6, тиофена (I) и селенофена (II) действием $Si(OCOR)_4$ (III). Из C_6H_6, III ($R = CH_2CH = CH_2$) (IIIa) и $AlCl_3$ в избытке C_6H_6 получены аллилфенилкетон (IV) и 3-фенилбутирофенон-1 (V), образующийся по р-ции C_6H_6 с IV. Смесь 150 *мл* C_6H_6, 8,6 *г* IIIa и 4,3 *г* $SiCl_4$ нагревают до прекращения выделения HCl, прибавляют 27 *г* $AlCl_3$, снова нагревают, после обычной обработки выделены IV (выход 17%, т. кип. 104°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5577, d_4^{20} 1,0630; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 204—205°) и V, выход 14%, т. пл. 72,5° (из CH_3OH). При ацилировании I и II действием III образуются только ненасыщ. кетоны. Смесь 70 *мл* C_6H_6, 0,06 моля ненасыщ. к-ты и 0,015 моля $SiCl_4$ нагревают до прекращения выделения HCl, прибавляют 0,05 моля I и р-р 0,025 моля $SnCl_4$ в 15 *мл* C_6H_6 (в случае II сначала прибавляют $SnCl_4$, а затем р-р II в C_6H_6), снова нагревают после обычной обработки выделены ненасыщ. 2-тиенилкетоны C_4H_3SCOR (перечисляются R, т-ра р-ции в °C, длительность нагревания в часах, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, т. пл. ДНФГ в °C): $CH_2{=}CHCH_2$, 20, 1, 20, 104.5—105/3, 1 5945, 1,1420, 170—171; $CH_2{=}CHCH_2CH_2$, 80, 3/4, 30, 123—124/10, 1,5585, 1,1130, 136—137; $CHCH_2CH_2CH{=}CHCH_2$, 100, 2, 33, 155—156/8, 1,5790, 1,1600, 176. Аналогично получены следующие ненасыщ. кетоны C_4H_3SeCOR (те же показатели); $CH_2{=}CHCH_2$, 20, —, 30, 128/11, 1,5990, 1,4220, 174—175; $CH_2{=}CHCH_2CH_2$, 60, 3/4, 23, 116—117/5, 1,5760, 1,3640, 155; $CHCH_2CH_2CH{=}CHCH_2$, 20, —, 30, 151—152/6, 1,5800, 1.3650, 177—177,5. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 77152.

Г. Моцарев

8030. Образование связи между атомом кремния и водородом восстановительным действием некоторых пространственно затрудненных реактивов Гриньяра на фенилтрихлорсилан. Харви, Небергалл, Пик (Formation of the silicon-hydrogen bond by the reducing action of certain sterically hindered Grignard reagents on phenyltrichlorosilane. Harvey Mack C., Nebergall William H., Peake John S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 11, 2762—2764 (англ.)

Реактивы Гриньяра с такими радикалами, как циклогексил, циклопентил, изопропил, *трет*-бутил, вследствие пространственных затруднений реагируют $C_6H_5SiCl_3$ (I) (избыток RMgX, N_2, эфир 160—170°, одновременная отгонка образующихся продуктов) с образованием (в скобках выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$): дициклогексил-(66, 236/737, 1,538), дициклопентил-(49, 100/0.03, 1,529) диизопропил-(50, 58—60/1.2, 1,495) и ди-*трет*-бутилфенилсилана (10, 46/0,4, 1,489) и соответственно циклогексена, циклопентена, пропилена и изобутилена. Необходимым условием р-ции является наличие H-атома в β-положении к Mg; так из *о*-$CH_3C_6H_4MgBr$ и I образуется (после гидролиза) *о*-толилфенилсиландиол. т. пл. 103°.

Ф. Величко

8031. Химия кремнийорганических соединений. XXXIV. Реакция металлических соединений триметилсилилметила с трихлорсиланом. Даннелс, Пост (Studies in organosilicon chemistry. XXXIV. The reaction of trimethylsilylmethyl metallic com-

pounds with trichlorosilane. Dannels Bobby F., Post Howard W.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 7, 748—750 (англ.)

Проведена р-ция RMgBr (I) [R здесь и далее $(CH_3)_3SiCH_2$] с $SiHCl_3$ (II). При соотношениях I : II = = 2,5 : 1 образуется $RSiHCl_2$ (III); при 0,33 : 1 — R_2SiHCl (IV); при 0,30 : 1 — R_3SiH (V). Из II и RLi (1 : 0,22) получен **V**. При бромировании **V** образуется R_3SiBr (VI), гидролизующийся в R_3SiOH (VII). При гидролизе III получают $(RSi(O)H)n$ (VIII), где n = =3,4. Приводятся т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25} полученных в-в; **III**, 146—148 (52—53,5/24), —, —; **IV**, 79—80/5, —, —; **V**, 108/9, 1,4495 0,8221; **VI**, 110/1,8, 1,4725, —; **VII**, 112—113/5, 1,4540, 0,8594; **VIII** ($n = 3$), 105—108,1, 1,4383, 0,9027; **VIII** ($n = 4$), 166—168/1, 1,4458, 0,9355. Приведены кривые ИК-спектров **V**, **VII** и **VIII** ($n = 4$). Для получения RLi к 1 молю Li, раздробленному в 250 *мл* минер. масла, после декантации и промывания эфиром добавляют в течение 3 час. при т-ре от —5 до —15° 0,44 моля RBr в 200 *мл* эфира и оставляют на 12 час. Из 0,2 моля **I** и 0,5 моля **II** в 200 *мл* эфира (3 часа < 10° и 12 час. ~ 20°) получен **III**, выход 64%. Из 0,1 моля **II** и 0,3 моля **I** получены **IV** с выходом 13,3% и **V** с выходом 32,7%. Из 0.5 моля **I** в 300 *мл* эфира и 0,15 моля **II** в 100 *мл* эфира (2 часа, 0—5° и 12 час., ~20°) выделен **V** с выходом 18,6%. Из 0,44 моля RLi и 0,1 моля **II** в 10 *мл* эфира (2 часа, —10 до —15°, 2 часа, ~ 20°) после отгонки эфира и нагревания 1 час. при 70° получен **V** с выходом 71%. Все р-ции проведены в атмосфере N_2 · 24 *г* **III** добавляют по каплям к 200 *мл* эфира и 20 *мл* воды, добавляют 32 *г* 2%-ного р-ра NH_4OH, получено 1 1 *г* **VIII** ($n = 3$); 1,8 *г* **VIII** ($n = 4$) и 3 *г* их смеси. К 0,06 моли **V** в 300 *мл* CCl_4 добавляют за 2 часа 0,08 моля Br_2 в 100 *мл* CCl_4, оставляют при освещении на 50 час. при ~ 20°, нагревают до кипения и пропускают 1 час ток N_2, перемешивают 30 мин. с 60 *мл* 5%-ного р-ра NH_4OH, выход **VI** 20%. Из 0,03 моля **VI** в 30 *мл* ацетона, и 0.046 моля 10%-ного NH_4OH (2 часа, ~ 20°) получен **VII** с выходом 40%. С. Иоффе

8032. **Реакции кремнийорганических соединений. 2.** Кумата (有機珪素化合物の反應. II. 熊田誠), 化學 Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, **12**, № 3, 50—55 (японск.)

Обзор. Библ. 25 назв.

8033. **Химия кремнийорганических соединений. Часть 52. Алифатические силоксаны с функциональными группами. V. Синтез мономеров присоединением метилдихлорсилана к ненасыщенным сложным эфирам и нитрилам в присутствии Pt-катализатора. Соммер, Мак-Кей, Стюард, Кемпбелл** (Organosilicon chemistry. 52. Aliphatic organo-functional siloxanes. V. Synthesis of monomers by platinum-catalyzed addition of methyldichlorosilane to unsaturated esters and nitriles. Sommer L. H., MacKay F. P., Steward O. W., Campbell P. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 11, 2764—2769 (англ.)

Ненасыщенные сложные эфиры и нитрилы в приборе на шлифах присоединяют CH_3SiCl_2H (I) в присутствии 2% Pt/C и кипячении с 10—20%-ным избытком I 13—16 час. с образованием $Cl_2Si(CH_3)(CH_2)n$-$CHRCOOR'$ (II) или $Cl_2Si(CH_3)(CH_2)nCHRCH_2CN$ (III). В случае $н$-$C_4H_9OOCCH = CH_2$ CH_3SiCl_2-группа присоединяется к α-С-атому, образуя $н$-$C_4H_9OOCCH(CH_3)Si$-$(CH_3)Cl_2$, выход 42%, т. кип. 76°/3 *мм*. Эфиры метакриловой к-ты, а также олефины присоединяют CH_3SiCl_2 к концевой CH_2-группе. Синтезированы следующие II (указаны n, R, R′, выход в %. т. кип. в °C/*мм*): 1, CH_3, CH_3 (IV), 86, 79/10; 1, CH_3, C_2H_5, 74, 105/17; 1, CH_3, $н$-C_4H_9, 32, 78/3; 2, H, C_2H_5, 81, 108/12; 3, H, C_2H_5 (V), 85, 118/8; 3, $COOC_2H_5$, C_2H_5, 74, 154/5. Аналогично получены следующие III (указаны n, R, выход в %, т. кип. в °C/*мм*): 1, H (VI), 73, 122/17; 1, CH_3, 43, 116/12; 2, H (VII), 66, 137/12. Из $CH_2{=}CHCH_2Cl$ и I получен (γ — хлорпропил)-метил — дихлорсилен, выход 59%, т. кип. 80°/18 *мм*, действием избытка CH_3MgJ (VIII) превращенный с выходом 80% в $Cl(CH_2)_3Si$-$(CH_3)_3$, т. кип. 148°/733 *мм*, $n^{20}D$ 1,4310, d^{20} 0,8825. из которого обработкой NaJ в ацетоне получен $J(CH_2)_3$-$Si(CH_3)_3$ (IX). выход 63%, т. кип. 103°/47 *мм*, $n^{20}D$ 1,4910 d^{20} 1,3334. Взаимодействием IV с VIII (25 час. ~ 20°) синтезирован $(CH_3)_3SiCH_2CH(CH_3)COOCH_3$, выход 25%, т. кип. 78°/28 *мм*, $n^{20}D$ 1,4202, омылением которого спирт. NaOH получена соответствующая к-та (X), выход 62%, т. кип. 90°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1.4309. X приготовлена также из $(CH_3)_3SiCH_2Cl$ и $CH_3CH(COOCH_3)_2$. Аналогично из CH_3MgBr (XI) и VI получен 5-триметилсилилпентанон-2. выход 30%. т. кип. 71°/13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4231, d^{20} 0,8279, окисленный NaOBr в $(CH_3)_3Si$-$(CH_2)_3COOH$. выход 41%, т. кип. 123°/16 *мм*, $n^{25}D$ 1,4308. Действием XI на VII синтезирован 6-триметилсилилгексанон-2 (XII), т. кип. 85°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4289, d^{20} 0,8281; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 92,4—93°. XII получен также следующим путем: IX + Na-ацетоуксусный эфир → γ-триметилсилилпропилацетоуксусный эфир (выход 68%, т. кип. 132°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4389, d^{20} 0,9269) $\xrightarrow{HCl}$ XII. Из XI и V получен 6-триметилсилил-2-метилгексанол-2. выход 76%. т. кип. 93°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4377, d^{20} 0.8294, синтезированный также действием XI на XII. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 60447. Ф. Величко

8034. **Реакция трехфтористого фосфора и реакция пятисернистого фосфора со спиртами. Ху Бин-фан, Юань Цзюнь-шэнь** (關於三氟化磷與醇及五硫化二磷與醇的反應問題. 胡秉方, 范浚源), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1956, № 7, 39—40 (кит.)

Обзор.

8035. **Получение и свойства фосфиновых кислот. Фридман, Док** (The preparation and properties of phosphonic acids. Freedman Leon D., Doak G. O.), Chem. Revs, 1957, **57**, № 3, 479—523 (англ.)

Обзор. Библ. 253 назв.

8036. **Эфиры, содержащие фосфор. Часть XV. Получение и реакции дифенилфосфинистой кислоты. Хант. Сондерс** (Esters containing phosphorus. Part XV. Preparation and reactions of diphenylphosphine oxide. Hunt B. B., Saunders B. C.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2413—2414 (англ.)

$R_2P(O)H$ (I) (здесь и далее $R = C_6H_5$) получена из $(C_2H_5O)_2P(O)H$ (II) и RMgBr. Сделано заключение о равновесии формы I с таутомерной формой R_2POH, которая проявляется в образовании R_2POAg (III); при окислении р-рами брома, H_2O_2 и $KMnO_4$ в водн. среде образуется $R_2P(O)OH$. I проявляется в р-циях с $SOCl_2$ или хлорсукцинимидом (IV) с образованием $R_2P(O)Cl$ (V), из которого получен $R_2P(O)NHR$ (VI); строение I подтверждается данными ИК-спектра. 20 *г* II в 80 *мл* эфира добавляют к RMgBr (из 68,4 *г* RBr и 12 *г* Mg в 100 *мл* эфира). кипятят 15 мин., добавляют при 0° 200 *мл* 10%-ной HCl и далее 200 *мл* воды, из водн. р-ра экстрагируют C_6H_6 I, выход 48%, т. пл. 53—56° (из эф., охлажд. до —60°). Из водн. р-ра I и избытка р-ра $AgNO_3$ (3—4 часа при 17° или 15 мин. при 100°) получена III, выход колич. К р-ру 9,3 *г* I в 50 *мл* $CHCl_3$ добавляют 30 *г* $SOCl_2$ в 90 *мл* $CHCl_3$ и нагревают 22 часа, выход V 32%, т. кип. 190—194°/1 *мм*. Из V и анилина в C_6H_6 получен VI, т. пл. 242—244° (из сп.). Выход V из I и IV 28%. Часть XIV см. РЖХим, 1957, 74484. В. Гиляров

8037. **Синтезы несимметричных триалкиловых эфиров тетратиофосфорной кислоты. Скотт, Миннефи, Олфорд** (Synthesis of unsymmetrical trialkyl phosphorotetrathioates. Scott C. B., Menefee

Andrew, Alford Dorman O.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 7, 789—791 (англ.)

Описана р-ция RSH с P_2S_5, которая в зависимости от соотношения реагентов приводит к $RSPS_2$, $(RS)_2P(S)SH$ (**I**) и $(RS)_3PS$ (**II**). Для получения несимметричных $(CH_3S)(RS)(R'S)PS$ (**III**) действуют RSH на CH_3SPS_2 (**IV**) (р-ция А) и к образовавшемуся $(CH_3S)(RS)P(S)SH$ (**V**) присоединяют олефин (р-ция Б). Для **II** приводятся R, число взятых молей RSH, число молей P_2S_5, т-ра р-ции, давл. в *ат*, время р-ции в часах, выход в %, считая на P_2S_5, т. кип. в °С/*мм*: CH_3, 42, 3,5, 100, 13,7, 6, 86, 126—130/0,2; C_2H_5, 15, 3, 100, 0, 14, 46, 110/0,15; C_3H_7, 8,2, 2, 100, 0, 5, 38, 136—137/0,15; *изо*-C_3H_7, 3, 0,5, 70, 0,40, 79, 123—125/0,3. Для **III** приводятся R, R', число молей исходного **IV**, число молей RSH (в скобках значение R), т-ра р-ции А, время р-ции А, взятый олефин (в скобках число молей), т-ра р-ции Б, время р-ции Б, выход в %, т. кип. в °С/*мм*: CH_3, C_2H_5, 0,62, 0,62 (CH_3), 40, 3, $CH_2{=}CH_2$ (избыток), 95, 2, 34, 135—139/1,0; C_2H_5, *изо*-C_3H_7, 0,37, 0,37 (C_2H_5), 25—28, 66, $CH_2{=}CHCH_3$ (1,0), 100, 16, 15, 105—115/0,2; CH_3, *изо*-C_3H_7, 0,5, 0,15 (CH_3), 40, 21,5, $CH_2{=}CHCH_3$ (1,0), 80—110, 2,5, 22, 125—130/0,8; CH_3, $C_4H_9CH(CH_3)$, 0,5, 0,5 (CH_3), 40, 16, $CH_2{=}CHC_4H_9$ (1,0), 100, 16, 100, —; C_2H_5, C_2H_5, 0,37, 0,37 (C_2H_5), 25—28, 66, $CH_2{=}CH_2$ (избыток), 100—150, 18, 34, 109—129/0,5; *изо*-C_3H_7, *изо*-C_3H_7, 0,75, 0,75 (*изо*-C_3H_7), 34, 2, $CH_2{=}CHCH_3$ (1,0), 100, 1, 5, 45, 130—135/0,6. Для получения **IV** нагревают смесь 5 молей P_2S_5 с 9 молями CH_3SH в 2 *л* толуола 20 час. при 125—150° и 7 *ат*, выход 67%, т. пл. 112° (из бзл.). Для получения **I** ($R = CH_3$) 1 моль CH_3SH нагревают 3 часа при 30—50° с 1 молем **IV** в 200 *мл* инертного р-рителя; продукт неустойчив, в чистом виде не выделен. Из 1 моля C_2H_5SH и 1 моля **IV** в 300 *мл* гексана (68 час. ~ 20°) получен **V** ($R = C_2H_5$). Из C_3H_7SH и **IV** (кипячение 2 часа) получен **V** ($R = C_3H_7$). С. Иоффе

8038. Фосфорорганические производные серы и селена. III. Диалкиловые эфиры этилтиопирофосфиновых кислот $C_2H_5(RO)P(S)OP(O)(OR)C_2H_5$. Действие сероводорода на хлорангидриды О-алкилэтилфосфиновых кислот $C_2H_5(RO)P(O)Cl$. Михальский, Скворонская (Fosforoorganiczne pochodne siarki i selenu. III. Etylotiopirofosfoniany dwualkilowe $C_2H_5(RO)P(S)OP(O)(OR)C_2H_5$. Działanie siarkowodoru na chlorobezwodniki kwasów O-alkilo-etylofosfonowych $C_2H_5(RO)P(O)Cl$. Michalski Jan, Skowronska Aleksandra), Roczn. chem., 1956, **30**, № 3, 799—810 (польск.; рез. англ.)

Получены $C_2H_5(RO)P(O)Cl$ (**I**) действием Cl_2 или SO_2Cl_2 на $C_2H_5P(OR)OH$. Гидролиз **I** ведет к $C_2H_5(RO)$-$P(O)OH$ ($R = C_2H_5$, т. кип. 134—135°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4278) и затем при повышенной т-ре к $C_2H_5P(O)(OH)_2$. Получены следующие **I** (указаны R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$, d_4^{25}): CH_3, 66, 45—46/0,6, 1,4388, 1,2362; C_2H_5, 80, 50—51/0,8, 1,4378, 1,1794; C_3H_7, 46, 60—61/0,7, 1,4364, 1,1116; *изо*-C_3H_7, 70, 48—49/0,2, 1,4318, 1,0997; C_4H_9, 75, 71—73/0,5, 1,4372, 1,0936; *изо*-C_4H_9, 70, 75—76/0,7, 1,4358, 1,0849; *н*-C_5H_{11}, 70, 76—77/0,3, 1,4395, 1,0672. Из соответствующих хлорангидридов и аминов синтезированы $C_2H_5P(OC_4H_9)(O)NHCH_3$, т. кип. 111—112°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4384, d_4^{25} 1,0182 и $C_2H_5P(O)(OC_4H_9$-*изо*$)N(C_2H_5)_2$, т. кип. 98—99°/0,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4368, d_4^{25} 0,9475. Присоединением S к $C_2H_5P(OC_2H_5)OK$ в спирте получена соль $C_2H_5P(S)(OC_2H_5)OK$, из которой выделена свободная к-та, т. кип. 104—105°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4877. $C_2H_5(RO)P(S)OP(O)(OR)C_2H_5$ (**II**) синтезированы р-цией **I** с H_2S в присутствии третичных аминов, напр. пиридина или N-метилморфолина, несимметричное тионовое строение **II** подтверждено спектром комб. расс. Получены следующие **II** (те же показатели): C_2H_5, 82, 119—120/0,8, 1,4652, 1,1478; C_3H_7, 84, 128—129/0,5, 1,4636, 1,0955; C_4H_9, 86, 97—98/0,04, 1,4603, 1,0681; *изо*-C_4H_9, 81, 132—133/0,4, 1,4572, 1,0566; *н*-C_5H_{11}, 86, 105—106/0,005, 1,4359, 1,0303. **II** ($R = C_2H_5$) получен также р-цией $C_2H_5P(S)(OC_2H_5)OK$ с $C_2H_5P(O)(OC_2H_5)Cl$. **II** обладают способностью тормозить активность холинэстеразы. Сообщ. II см. РЖХим, 1955, 3796. J. Wolf

8039. Алифатические карбоновые кислоты, содержащие мышьяк. Ди-(карбоксиметил)-фениларсин и родственные соединения. Бронхолц, Манн (Aliphatic carboxylic acids containing arsenic. Di(carboxymethyl) phenylarsine and related compounds. Braunholtz John T., Mann Frederick G.), J. Chem. Soc., 1957, July, 3285—3291 (англ.)

При окислении в-в типа $C_6H_5As[CH_2)nCOOH]_2$ (**I**) образуются окиси трех типов. Из **I** ($n = 1$) и ($n = 3$) получены окись **I** ($n = 1$) и окись **I** ($n = 3$), т. пл. 131—132° (из сп.), нормального строения. Из 2-карбоксиэтилдифениларсина образуется окись типа внутренней соли $(C_6H_5)_2As^+(OH)CH_2CH_2COO^-$, т. пл. 158° (из воды). Из **I** ($n = 2$) и ди-(2-карбоксиэтил)-*n*-хлорфениларсина образуются соответственно дилактон ди-(2-карбоксиэтил)-фенилдиоксиарсина, т. пл. 235° (из воды), и дилактон ди-(2-карбоксиэтил)-*n*-хлорфенилдиоксиарсина, т. пл. 223° (из воды), общей ф-лы $OCOCH_2CH_2As(Ar)CH_2CH_2COO$. Строение полученных в-в подтверждено их ИК-спектрами. К р-ру 7,8 *г* NaOH в 100 *мл* воды прибавлено 10 *г* $C_6H_5As(Cl)CH_2COOH$ и 4,3 *г* $ClCH_2COOH$ и смесь кипятили 3 часа; после подкисления, прибавления 0,1 *г* KJ и насыщения SO_2-газом (30 мин., 5—10°) выделен **I** ($n = 1$), выход 82%, т. пл. 126—127° (из воды). При нагревании **I** ($n = 1$) и избытка H_2O_2 в ацетоне получена окись **I** ($n = 1$), т. пл. 148° (разл.; из воды). А. Берлин

8040. Производные фторуглеродов. I. Производные шестифтористой серы. Гофман, Симмонс, Бек, Холлер, Кац, Кошар, Ларсен, Малвани, Роджер, Синглтон, Спаркс (Fluorocarbon derivatives. I. Derivatives of sulfur hexafluoride. Hoffmann Friedrich and Simmons Thomas C., with Beck R. B., Holler H. V., Katz T., Koshar R. J., Larsen E. R., Mulvaney J. E., Rogers F. E., Singleton B., Sparks R. S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 13, 3424—3429 (англ.)

Проведено электрохим. фторирование R_2S, $(RS)_2$, $CH_2CH_2SCH_2CH_2$ (**I**), $CH_2CH_2OCH_2CH_2S$ (**II**), $[(C_2H_5)_2NCH_2CH_2S]_2$ (**III**) и $(C_4H_9)_2SO$ (**IV**) в безводн. HF. Из R_2S и $(RS)_2$ получена смесь RSF_5 (**V**) и R_2SF_4 (**VI**), из **I** смесь $CF_2CF_2SF_4CF_2CF_2$ (**VII**), **VI** ($R = C_2F_5$), **VI** ($R = C_4F_9$) и возможно $C_3F_7SF_4CF_3$, из **II** получен $OCF_2CF_2SF_4CF_2CF_2$ (**VIII**), из **III** получен $(C_2F_5)_2NCF_2CF_2SF_5$ (**IX**), из **IV** смесь **V** и **VI** ($R = C_4F_9$). Электропроводность исходных р-ров связана с образованием солеобразных продуктов присоединения типа $(R_2SH)^+F^-$. Приводятся для полученных **V** R, т. кип. в °С, $n^{25}D$, d_{25}^{25}): C_2F_5, 14, —, —; C_3F_7, 42, 1,2594, 1,801; C_4F_9, 70,5, 1,2701, 1,839; то же для **VI**: C_2F_5, 70, 1,2754, 1,836; C_3F_7, 116, 1,2856, 1,865; C_4F_9, 154, 1,2943, 1,903; **VIII**, 80—80,5, 1,3015, 1,859; **IX**, 124, 1,2921, 1,86. Приводятся R в исходных R_2S, вес в *г*, напряжение в *в*, сила тока в *а*, кол-во пропущенного тока в фарадеях, выход полученных **V** и **VI** в *г*: C_2H_5, 198, 5,8, 4, 33, 46, 12,5; C_3H_7, 826, 5,4, 23,5, 189, 312, 316; C_4H_9, 1764, 5,4, 24, 472, 724, 695. То же для **I**: 100, 5,4, 4, 17,2, 17 [смесь **VII**, **VI** ($R = C_2F_5$), **V** ($R = C_4F_9$) и $C_3F_7SF_4CF_3$]; то же для **II**: 78, 5,2, 4,9, 15,2, 19 *г* **VIII**; то же для **III**: 62, 5,3, 6, 15,1, 30 *г* **IX**; то же для **IV**: 81, 5,2, 4,4, 14,3, 3 *г* **V**, 4 *г* **VI** ($R = C_4F_9$). Для идентификации по-

лученных в-в использован метод ядерного магнитного резонанса. При пиролизе 173 *г* **V** (R = C_4F_9) над Al_2O_3 при 650—700° получено 3 *г* C_6F_{14}, 3 *г* C_7F_{16} и 4 *г* C_8F_{18}. При осторожном добавлении 100 *г* **VI** (R = C_4F_9) к 15 *г* $AlCl_3$ происходит бурная р-ция и т-ра повышается до 80°, после нагревания 5 час. при 100° выделено 15 *г* продукта с т. кип. 96—97°, $n^{20}D$ 1,3489, содержащего C_4F_9-группу, строение которого не установлено. С. Иоффе

8041. **Синтезы теломеров фторированных олефинов при высокой температуре. I. Перфторпропен. Хауптшейн, Брейд, Лолор** (Thermal syntheses of telomers of fluorinated olefins. I. Perfluoropropene. Hauptschein Murray, Braid Milton, Lawlor Francis E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 10, 2549—2553 (англ.)

Описан метод получения теломеров $CF_3CF{=}CF_2$ (**I**) общей ф-лы $R[CF_2CF(CF_3)]nJ$ (**II**) где R = CF_3, C_3F_7, $C_4F_9CF(CF_3)$, $C_4F_9CF(CF_3)CF_2CF(CF_3)$ и $CF_2ClCFCl$ и *n* = 1—15, с мол. в. до 2500 нагреванием **I** при 200° с RJ. J в **II** можно заменить на Cl, F или перфторалкильный радикал. Термич. теломеризация $CF_2ClCFClJ$ (**III**) с более реакционноспособными олефинами $CF_2{=}CFCl$ (**IV**) или $CF_2{=}CF_2$ (**V**) труднее контролируется и ведет к смеси продуктов. Приводятся для **II** (R = C_3F_7) значения *n*, т. кип. в °С/*мм*, *nD* (в скобках т-ра): 1, 62/95 (110/760), 1,3284 (24); 2, 62/10 (104/100), 1,3310 (24); 3, 101/10, 1,3340 (24); 4, 83/0,1, 1,3395 (19), 1,337 (24); 3,7 (средняя величина), 73—94/0,1, 1,336 (24); 7, 125—135/ < 0.1, —; 10, 135—160/ < 0,1, —. То же для **II** (R = CF_3): 1, 64/760, 1,3282 (25); 2, 64/71, 1,3222 (26); 3, 73/10, 1.3350 (25,5); 4, 105/10, 1.3368 (25); 9, 130—150/ ~ 0,1, 1,3358 (32); 11, 150—170/0,1, 1,3357 (35). $\lambda_{макс}$ для всех **II** 282 *мμ*. Приводятся типичные условия р-ции: мол. отношения **I** : C_3F_7J, время нагрева в часах при 200°, начальное давление в *ат*, процент превращения йодида в **II**, выход **II** в %, в скобках указаны значения *n*): 1,51, 64, 196, 50, 68 (1), 22 (2), 10, (3); 2.75, 42, 350. 57, 63 (1), 22 (2), 15 (3); 4,83, 98, 322, 88, 44 (1), 28 (2), 16 (3), 8 (4), 4 (5); 10.4, 336, 329, 94, 7 (1), 11 (2), 41 (3) 30 (4), 3 (5), 7 (7), 2 (10). То же для мол. отношений **I**: $C_4F_9CFJCF_3$: 2,97, 21,5, 168, 23, 79 (2), 21 (3); 9, 2, 137, 630, 70 ~10 (2), ~50 (4), ~ 40 (7). То же для мол. отношений **I**: $C_3F_7(CF_2CFCF_3)J$: 7,47, 144, 238, ~ 80, 50 (< 4), 50 (⩾ 4); 12,8, 137, 749, ~ 90, ~ 60 (4), ~40 (10), то же при отношениях **I** : CF_3J: 4,64, 113, 245, 68, 48 (1), 22 (2), 17 (3). 13 (5). 50 *г* **III** и 75 *г* **I** нагревают 112 час. при 172—197° (66 *ат*) и 15,5 часа при 201° (52 *ат*), добавляют 20 *г* **I** и нагревают еще 40 час. при 201°, получен **II** (R = $CF_2ClCFCl$) (перечисляются значения *n*, выход в *г*, т. кип. в °С/*мм* и *nD*, в скобках т-ра): 1, 25. 58, 5—60, 5/20, 1,3908 (25); 2, 15, 97,5—104/20, 1,3760 (25); 3. 7, 77—87/ ~0,1, 1,3706 (27); 4,4, 87—138/~ 0,1, 1,3691 (27). 2,33 моля **III** и 2, 13 моля **IV** нагревают 5 час. при 180°, получена смесь $CF_2ClCFCl(CF_2CFCl)nJ$ (**VI**), содержащая 36 *г* (*n* = 1—2), т. кип. 45—93°/1 *мм*; 80 *г* (*n* = 3—4), т. кип. 150°/ < 0,1 *мм*, и 127 *г* (*n* > 10). При пропускании через стальную трубку при 200° со скоростью 9,6 *г/мин* смеси 2230 *г* **III** и 160 *г* **IV** получено 211 *г* смеси **VI**, содержащей: (*n* = 1) 22%, (*n* = 2) 22%, (*n* = 3), 22%, (*n* = 4 > 10) 33%. При нагревании 200 *г* **III** с 30 *г* **V** 2,75 часа при 171° получено 16 *г* твердого полимера **V**. С. Иоффе

8042. **Перфторалкилцинковые соединения. I. Получение и свойства галогенидов перфторалкилцинка. Миллер, Бергман, Фейнберг** (Perfluoroalkylzinc compounds. I. The preparation and properties of perfluoroalkylzinc halides. Miller William T., Jr, Bergman Elliot, Fainberg Arnold H.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 15, 4159—4164 (англ.)

Описано получение $CF_3(CF_2)_nZnX$ (**I**) (*n* = 2, X = J (**Ia**); *n* = 2, X = Br (**Iб**); *n* = 4, X = J (**Iв**)) из $CF_3(CF_2)_nX$ действием Zn в р-рителях электронодонорного типа, напр., в диоксане (**II**) или 1,2-диметоксиэтане (**III**). **I** (X = J) термически устойчивы в р-рах, инертны к действию CO_2 и O_2, являются сильными апротонными к-тами, водой при ~ 20° медленно гидролизуются, расщепляются действием галогенов, образуют при пиролизе олефины. **I** не реагируют с электрофильными реагентами (альдегидами, кетонами, ангидридами или галоидангидридами к-т), из **Ia** в этих условиях образуется $CF_3CF_2CHF_2$ (**IV**). Получить цинкорганич. соединения из пергалоидметанов не удалось. Из CF_3J и Zn образуется CHF_3, из $CFJCl_2$ образуется CCl_2FH и $(CCl_2F—)_2$, из $CClF_2CClFJ$ получен $CF_2{=}CFCl$. К 0,6 моля Zn в виде пыли в 120 *мл* **II** постепенно добавляют 0,3 моля C_3F_7J, нагревают 2 часа при 100°, выход **IV** 10%, остаток нагревают 4 часа с 25 *мл* воды и получают **IV**, отвечающий выходу **Ia** 77%, т. кип. **IV** —17°/735 *мм*, т. пл. —148,5°. При замене **II** на **III** выход **IV**, полученного после гидролиза **Ia**, 75%. Из 71 *г* C_3F_7J при действии Zn в смеси 84 *г* пиридина и 42 *г* C_6H_6 при 60° выход **Ia** 42%, выход **IV** 5%. При р-ции в эфире **Ia** не образуется, выделен только **IV**. В ацетоне выход **Ia** 31%, выход **IV** 24%. Нагревают 73 часа в ампуле 0,02 моля C_3F_7Br, 0,025 моля Zn в виде пыли и 10 *мл* **III** до 90°, через 1,5 месяца после гидролиза получен **IV**, отвечающий выходу **Iб** 60%. Из 0,124 моля *н*-$C_5H_{11}J$ в 50 *мл* **II** и 0.14 моля Zn в 100 *мл* **II** (5 час., 80—82° и 12 час., ~ 20°) получено 7 *г* C_5HF_{11} (**V**), т. кип. 45°/755 *мм*, $n^{20}D$ < 1,3, и 8 *г* *н*-$C_{10}F_{22}$; после гидролиза получен **V**, отвечающий выходу **Iв** 28%. Из 0,162 моля C_3F_7J, 0,298 моля Zn, 16 *мл* **III** и 42 *мл* CH_2Cl_2 через 8 дней (~ 20°) получен **IV**, выход 11%, C_6F_{14}, выход 62%, и после гидролиза смеси **IV**, отвечающий выходу **Ia** 20%. В отсутствие CH_2Cl_2 выходы **IV**, C_6F_{14} и **Ia** составляли соответственно 15, 47 и 29%. При пиролизе **Ia** (150—160°) образуется C_3F_6 с выходом 79%. При нагревании **Ia** с J_2, Br_2 и Cl_2 образуются соответственно C_3F_7J, выход 77%, C_3F_7Br, выход 44%, наряду с **IV** (23%), и C_3F_7Cl, наряду с **IV**. С. Иоффе

8043. **Реакция перфторнитрилов. I. Синтезы производных перфторамидинов, N-замещенных перфторамидинов и перфтортиоамидов. Рейлли, Браун** (Reactions of perfluoronitriles. I. Synthesis of derivatives of perfluoroamidines, N-substituted perfluoroamidines and perfluorothioamides. Reilly William L., Brown Henry C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 23. 6032—6034 (англ.)

При р-ции CF_3CN (**I**), C_2F_5CN (**II**) или C_3F_7CN (**III**) с CH_3NH_2 или $(CH_3)_2NH$ образуются N-метилперфторамидины $RC({=}NH)NHCH_3$ (**IV**) или $RC({=}NH)N(CH_3)_2$ (**V**). При действии NH_3 на **I**—**III** образуются $RC({=}NH)NH_2$ (**VI**), дающие металлич. соли с Ag_2O или HgO состава $RC({=}NH)NHAg$ (**VII**) и $[RC({=}NH)NH]_2Hg$ (**VIII**) и соли типа $RC({=}NH)NH_2 \cdot CH_3COOH$ (**IX**) или $RC({=}NH)NH_2 \cdot C_3F_7COOH$ (**X**). Продукты ацилирования **VI** могут иметь таутомерное строение $RC({=}NH)NHCOR' \rightleftarrows RC(NH_2){=}NCOR'$ (**XI**); при щел. гидролизе образуется смесь $RCONH_2$ и $R'CONH_2$, что указывает на реагирование формы **XI**. При действии H_2S на **I**—**III** или **VI** образуются $RC({=}S)NH_2$ (**XII**). Приведены R, т. кип. в °С, $n^{25}D$, d^{25}: (для **IV**) CF_3, 47—48/21 *мм*, 1,3919, 1,2909; C_2F_5, 126, 1,3664, 1,4258; C_3F_7, 137. 1,3561, 1,5140; (для **V**) CF_3, 92, 1,3812, 1,1795; C_2F_5, 110, 1,3678, 1,2969; C_3F_7, 120, 1,3548, 1,4242; приведены R, т. пл. в °С (разл.) (для **VII**): CF_3, 200; C_2F_5, 240; C_3F_7, 277; (для **VIII**) C_2F_5, 159; C_3F_7, 178. **IX** (R = CF_3 и C_3F_7) и **X** (R = CF_3 и C_3F_7) сублимируются не плавясь. Для **XII** указаны R, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С: CF_3, 40/2, —; C_2F_5, 60/23, 39—40; C_3F_7, 69/21, 47—48.

Смесь 0,1 моля I и 0,2 моля CH_3NH_2 выдерживают 1 час в приборе с обратным холодильником, охлажд. сухим льдом, выход IV (R = CF_3) 14 *г*. В тех же условиях из 0,18 моля I и избытка NH_3 получено 17,5 *г* VI (R = CF_3), т. кип. 35—36°/11 *мм*, $n^{25}D$ 1,3801, d^{25} 1,4940; VI (R = C_2F_5 и C_3F_7) получены с выходами 95 и 75%. VII (R = CF_3) получают из 44 ммолей VI (R = CF_3) и 20 ммолей Ag_2O в 15 *мл* абс. эфира. VIII (R = C_3F_7) получают из 46 ммолей VI (R = C_3F_7) и 23 ммолей HgO (110°, 2 часа). IX и X получены с выходом 75—85% при сливании VI с к-той и стоянии 1 час. К 0,174 моля C_6H_5COCl в эфире при 0° добавляют 0,174 моля VI (R = C_3F_7), нагревают до $\sim$20° и отделяют хлоргидрат VI; из фильтрата выделено 20 *г* XI (R = C_3F_7, R' = C_6H_5), т. пл. 63° (из эф.-петр. эф.). Из 35 ммолей III и 0,10 моля H_2S (12 час., $\sim$20°) получено 6,3 *г* XII (R = C_3F_7). Этот же продукт (12 *г*) получен при насыщении H_2S 71 ммоля VI (R = C_3F_7) в 25 *мл* эфира. С. Иоффе

8044. Металлоорганические реакции ω-фторалкилгалогенидов. III. ω-Фторалкиллитиевые соединения. Паттисон, Котт, Хауэлл (Organometallic reactions of ω-fluoroalkyl halides. III. ω-fluoroalkyllithium compounds. Pattison F. L. M., Cott W. J., Howell W. C.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 4, 464—465 (англ.)

Синтезированы $F(CH_2)_6Li$ (I), $F(CH_2)_9Li$ (II) и $F(CH_2)_{10}Li$ (III). При р-ции I и II с C_6H_5CN образуются $F(CH_2)_nCOC_6H_5$ (IVа—б) (а *n* = 6; б *n* = 9), а действием $(CH_2)_2O$ на III получен $F(CH_2)_{12}OH$ (V). Низшие ω-фторалкилгалогениды не вступают в р-цию с Li. Р-ция с Li может оказаться предпочтительной перед р-цией с Mg, если ω-фторалкилбромиды более доступны, чем ω-фторалкилхлориды. К 0,2 *г-атома* Li в 25 *мл* эфира при —10° добавляют при перемешивании 10 *мл* р-ра 71 ммоля $F(CH_2)_6Br$ в 50 *мл* эфира и через 1 час при той же т-ре остальную часть галогенида, перемешивают 3 часа и дают т-ре подняться до 15°, фильтруют в атмосфере N_2 и добавляют р-р I к 72 ммоля C_6H_5CN в 50 *мл* эфира, кипятят 1 час, через 12 час. (N_2) прибавляют избыток 10%-ной H_2SO_4, после отгонки эфира нагревают еще 30 мин. и экстрагируют эфиром IVа, выход 47%, т. кип. 176—172°/13 *мм*, 103°/0,15 *мм*, т. пл. 27—28° (испр.). IVб получен аналогично, выход 43%, т. кип. 124—126°/0,1—0,2 *мм*, т. пл. 36—36,5° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 121,5—122° (из этилацетата). V получен из 72 ммоля $F(CH_2)_{10}Cl$ и 0,2 *г* Li в эфире с последующим добавлением 0,3 моля $(CH_2)_2O$ в 50 *мл* эфира, выход 24%, т. кип. 165—170°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,4388. Сообщение II см. РЖХим, 1958, 4701. С. Иоффе

8045. Реакции 1-гептафторпропилмагнийбромида. II. Синтезы фторсодержащих олефинов и 1-гептафторпропилбензола. Мак-Би, Робертс, Мейнерс (Reactions of 1-heptafluoropropylmagnesium bromide. II. The synthesis of fluorine-containing olefins and of 1-heptafluoropropylbenzene. McBee E. T., Roberts C. W., Meiners A. F.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 335—337 (англ.)

Установлено образование C_3F_7MgBr (I) при р-ции C_3F_7J (II) с C_6H_5MgBr (III). I с ацетоном (IV) и циклогексаноном (V) образует соответственно $(CH_3)_2C(OH)C_3F_7$ (VI) с выходом 85% и 1-(гептафторпропил)-циклогексанол (VII) с выходом 90%. Приводятся выходы VI и VII (в скобках) при обменной р-ции с II: 1-$C_{10}H_7MgBr$ (40, 58), *о*-$CH_3C_6H_4MgBr$ (—, 87), CH_3MgJ (19, —), *изо*-C_3H_7MgBr (—, 12), *трет*-C_4H_9MgCl (—, 32). I с CH_3CHO (VIII), C_3H_7CHO (IX), $C_6H_5COCH_3$ (X) и $(C_6H_5)_2CO$ (XI) образует соответственно $CH_3CH(OH)C_3F_7$ (XII), $C_3H_7CH(OH)C_3F_7$ (XIII), $C_6H_5C(OH)(CH_3)C_3F_7$ (XIV) и $(C_6H_5)_2C(OH)C_3F_7$ (XV). При р-ции I с циклогексен-2-оном-I (XVI) получают после дегидратации 2-(гептафторпропил)-циклогексадиен-1,3 (XVII), который с малеиновым ангидридом (XVIII) образует ангидрид 2-(1-гептафторпропил)-бицикло-[2,2,2]-2-октен-5,6-дикарбоновой к-ты (XIX). Из XVII и N-бромсукцинимида (XX) с последующим дегидробромированием получен 1-гептафторпропилбензол (XXI). При обменной р-ции C_2F_5J (XXII) с III в присутствии IV образуется $(CH_3)_2C(OH)C_2F_5$ (XXIII). C_3F_7H не реагирует с CH_3MgJ при $\sim$20°. К р-ру III (из 0,11 моля C_6H_5Br в 100 *мл* эфира) в атмосфере N_2 при охлаждении сухим льдом за 15 мин. добавляют 0,1 моля II в равном объеме эфира, при —40 до —50° добавляют 0,34 моля VIII, выделен XII (здесь и далее при описании синтезов перечисляются выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}), 30, 98,5—101/760, 1,3157, —. Тем же путем из I и IX получают XIII, 45,5, 128—130/760, 1,3376, —. При нагревании 37 ммолей XIII с 15 *г* P_2O_5 8 час. образуется $C_2H_5CH = CHC_3F_7$, 78, 84/760, 1,3181—1,3185, 1,257. Из I и X получен XIV, 77,4, 102—104/22, 1,4219—1,4215, 1,411; фенилуретан, т. пл. 131—131,5°. При кипячении 0,117 моля XIV 12 час. с 40 *г* P_2O_5 получен $C_6H_5C(=CH_2)C_3F_7$, 81, 164—165/760, 1,4160—1,4166, 1,349. Из I и XI получен XV, 62, 143—144/10, 1,4831—1,4839, 1,334; из I и V синтезирован VII, 167—168/760, 1,3858, 1,354; паратолуолсульфонат, т. пл. 72,5—73° (из петр. эф.); 3,5-динитробензоат, т. пл. 85,5—86,5° (из петр. эф.). При дегидратации VII образуется 1-(гептафторпропил)-циклогексен, 83, 134—135/760, 1,3629, 1,326. Из I и XVI получена смесь C_6H_5J и 1-гептафторпропилциклогексен-2 ола-1 (XXIV), т. кип. 67—70°/17 *мм*. При нагревании XXIV с P_2O_5 образуется XVII, 43, 130—131°/760, 1,3749—1,3752, 1,334. 2 *г* XVII нагревают с избытком XVIII 12 час. при 180—185° и получают XIX, т. пл. 100—103° (возгонка). Кипятят 38 ммолей XVII с 38 ммолями XX и 0,1 *г* $(C_6H_5COO)_2$ в 25 *мл* CCl_4 8 час., фильтруют и перегоняют, дистиллят промывают 5%-ным р-ром Na_2CO_3 и затем нагревают с 5%-ным р-ром $KMnO_4$ в водн. ацетоне, выделен XXI, 53, 127—128/760, 1,3875, 1,384. Из 0,2 моля XXII в 75 *мл* эфира, 0,21 моля III в эфире и 0,2 моля IV в 100 *мл* эфира получен XXIII, 38%, 94—97/760, 1,3325—1,3335, —; Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 23454. С. Иоффе

8046. Перфторалкильные производные серы. Часть VI. Перфторалкансульфокислоты $CF_3(CF_2)_nSO_3H$ (*n* = 1—7). Грамстад, Хасельдине (Perfluoroalkyl derivatives of sulphur. Part VI. Perfluoroalkanesulphonic acids $CF_3 \cdot [CF_2]_n \cdot SO_3H$ (*n* = 1—7). Gramstad T., Haszeldine R. N.), J. Chem. Soc., 1957, June, 2640—2645 (англ.)

При электрохим. фторировании в безводн. HF $CH_3(CH_2)_nSO_2Cl$ (I) где *n* = 1—7, образуется $CF_3(CF_2)_nSO_2F$ (II). Щел. гидролизом II получены соли, превращенные в $CF_3(CF_2)_nSO_3H$ (III). Приводятся для II значения *n*, выход в %, т. кип. в °С, $n^{25}D$: 1, 79, 8, —; 2, 68, 36, —; 3, 58, 64, 1,281; 4, 45, 90, 1,288; 5, 36, 114, 1,292; 6, 31, 135, 1,297; 7, 25, 155, 1,302. Приводятся для III значения *n*, выход III из II в %, т. кип. в °С/*мм*: 1, 90, 178/760, 87/25; 2, 86, 196/760; 3, 88, 210—212/760, 105/22; 4, 83, 224—226/760, 97/4; 5, 80, 238—239/760, 110/5; 6, 77, 247—249/760, 122/5; 7, 70, 258—260/760, 145/10. II очень медленно гидролизуются водой. При действии NH_3, пиперидина или анилина образуют соответствующие амиды. III — очень сильные к-ты, гигроскопичные масла или воскообразные продукты, образуют твердые моногидраты. Растворимость III и солей III в воде уменьшается с удлинением цепи. В отсутствие воздуха III устойчивы при 400°. При электролизе III в безводн. HF наблюдаются взрывы и образуются II. 35 *г* I в 700 *г* безводн. HF подвергают электролизу (5 *в*, 6—6,5 *а*, 20—40 час.), II собирают в ловушках, охлажд. жидким O_2. II гидролизуют 20%-

ним избытком 10%-ного KOH (20°, 15 час.). Приводятся для солей III ($n = 7$) металл. выход в %, т. пл. в °C: K, 93, 285; Na, 96, 331—332; Ba, 92, > 330°; Ag, 91, —. Т. пл. в °C солей III ($n = 1$): K, 310; Na, 395; Ba, >350; Ag, 287. III получены путем нагревания сухих солей с 100%-ной H_2SO_4. III мало растворимы в C_6H_6 и CCl_4. Электролиз I сопровождается образованием продуктов расщепления; так при электролизе I ($n = 7$) наряду с II образуются C_8F_{18} (21%), SO_2F_2 (23%), SF_6 (6%), $CF_3(CF_2)_{c\,6}SO_2F$ (9%), $CF_3(CF_2)_{2-5}COOH$ (1%), C_4F_{10} (1%), C_3F_8 (1%), C_2F_6 (1,5%). $C_8F_{17}SO_2Cl$ получен из 4,1 *г* III ($n = 7$) и избытка PCl_5 (4 часа, 120°), выход 78%, т. кип. 194—195°, $n^{20}D$ 1,324; S-бензилтиурониевая соль III ($n = 7$), т. пл. 112—113° (из водн. сп.). Из 1,3 *г* II ($n = 7$), избытка жидкого NH_3 и 1 *мл* эфира (12 час. от —40° до +20°) получен $C_8F_{17}SO_2NH_2$, выход 85%, т. пл. 152° (из хлф.); пиперидид, выход 78%, т. пл. 77° (из хлф.); анилид, выход 70%, т. пл. 102° (из бзл.). При нагревании (4 часа, 100°) 5,3 *г* III ($n = 7$) с избытком P_2O_5 образуется $(C_8F_{17}SO_2)_2O$, выход 63%, т. кип. 269—270°. Часть V см. РЖХим, 1957, 34469.

С. Иоффе

8047. **Пентафторбензол.** **Стивенс, Татлоу** (Pentafluorobenzene. Stephens R., Tatlow J. C.), Chemistry and Industry, 1957, № 25, 821—822 (англ.)

В развитие исследования (РЖХим, 1957, 19280) получен C_6HF_5 (I) дегидрофторированием 1H, 2H, 4H, 5H-оксафторциклогексана (II) (кипячение 4 часа с 18 н. р-ром KOH), выход I 45%, т. кип. 88—89°, $n^{18}D$ 1,3931. Побочно образуются 1H, 5H-гексафторциклогексадиен-1,4 и 1H, 4H, 5H-гексафторциклогексен. II выделен из полифторциклогексановой смеси, полученной фторированием C_6H_6, выход 5—10%, т. кип. 118°, т. пл. 60—62°. При хлорировании I (запаянная трубка, 20°, освещение) образуется гексахлорпентафторциклогексан, т. кип. 92°/0.5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4740. Кипячением I с 1 н. CH_3ONa в CH_3OH получен тетрафторанизол, т. кип. 145°, $n^{20}D$ 1,4292. При р-ции I с 20%-ным олеумом (36 час., 15°) образуется $C_6F_5SO_3H$, S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 176—178°; анилиновая соль, т. пл. 298—300° (разл.). Приведены данные УФ- и ИК-спектров I.

С. Иоффе

8048. **Новые фторсодержащие ароматические соединения в качестве потенциальных веществ карциностатического действия.** **Быу Хой, Сыёнг, Рипс** (New fluorine-containing aromatics as potential carcinostats. Buu-Hoï Ng. Ph., Xuong N. D., Rips R.), J. Organ. Chem., 1957, **22**, № 2, 193—197 (англ.)

Получен ряд фторсодержащих ароматич. к-т, нитрилов и кетонов. К 30 *г* янтарного ангидрида, 31,5 *г* *о*-фторанизола в 200 *мл* нитробензола при 0° постепенно добавляют 50 *г* $AlCl_3$ через 24 часа, после обработки льдом и разб. HCl и отгонки р-рителя с паром получена β-(3-фтор-4-метоксибензоил)-пропионовая к-та (I), выход 96%, т. пл. 170—171° (из разб. CH_3COOH). Восстановлением I по р-ции Кижнера (вариант Хуан-Милона) получена с одновременным деметилированием 3-F-4-$ROC_6H_3(CH_2)_3COOH$ (II) (R = H), выход 75%, т. пл. 107—108° (из воды); при обработке ее $(CH_3O)_2SO_2$ получена II ($R = CH_3$), выход 98%, т. пл. 62—63° (из бзл.-петр. эф.). Из 15 *г* II ($R = CH_3$) обработкой $SOCl_2$ получен хлорангидрид, который растворяли в 100 *мл* $C_6H_5NO_2$ и обрабатывали при 0° 13 *г* $AlCl_3$, через 3 часа (20°) после обычной обработки получена 6-фтор-7-метокси-1-кето-1,2,3,4-тетрагидронафталин (III), выход 7 *г*, т. пл. 95° (из CH_3OH); семикарбазон, т. пл. 216—217° (из сп.). Из 1 моля III и 1 моля *п*-фторбензальдегида (IV) в спирте и нескольких капель 20%-ного KOH получен 2-(*п*-фторбензаль)-6-фтор-7-метокситретралон-1, т. пл. 132° (из сп.). Аналогично из III и *п*-хлорбензальдегида получен соответствующий 2-(*п*-хлорбензаль), т. пл. 136 (из сп.). При обработке III C_5H_5NHCl образуется 6-фтор-7-окситетралон-1 (V), выход 100%, т. пл. 186—187° (из CH_3OH). Из 4,5 *г* V, 1 *г* J_2, 6 *г* желтой HgO в 50 *мл* спирта получен 8-йод-V, выход 4 *г*, т. пл. 150° (из воды). Аналогично получены 3-фтор-5-йодпроизводные 4-оксикапрофенона, т. пл. 102° (из водн. сп.), *н*-деканофенона, т. пл. 73° (из петр. эф.); бензофенона, т. пл. 178° (из сп.); 4-фенацетофенона, т. пл. 172° (из сп.); 4-оксифенилуксусной к-ты, т. пл. 164° (из воды). Взаимодействием IV в присутствии щелочи с соответствующими $ArCH_2CN$ получены следующие *п*-FC_6H_4-$CH{=}C(CN)Ar$ (указаны Ar, т. пл. в °C): 2-ClC_6H_4, 128; 3-ClC_6H_4, 148; 4-ClC_6H_4, 127; 4-BrC_6H_4, 114; 4-FC_6H_4, 169; 2,4-$Cl_2C_6H_3$, 142; C_6H_5, 111; 4-*изо*-$C_3H_7C_6H_4$, 116. Аналогично из *п*-фторбензилцианида и ArCHO получены $ArCH{=}C(CN)_6C_6H_4F$-*п* (те же показатели): 2-ClC_6H_4, 124; 3-ClC_6H_4, 107; 4-ClC_6H_4, 112; 2-BrC_6H_4, 125; 3-BrC_6H_4, 122; 3,4-$Cl_2C_6H_3$, 155; 4-*изо*-$C_3H_7C_6H_4$, 99; 1-нафтил, 127; 4-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 178. Из 3-фтор-4-метоксибезилцианида и ArCHO получены 3-F-4-$CH_3OC_6H_3C(CN){=}CHAr$ (указаны Ar, т. пл. в °C (из сп.)): C_6H_5 (VI), 133; 2-фурил, 111; 4-FC_6H_4, 181; 2-ClC_6H_4, 147; 4-ClC_6H_4, 145; 3,4-$Cl_2C_6H_3$, 183; 4-*изо*-$C_3H_7C_6H_4$ (VII), 129; 1-нафтил (VIII) 130; 4-$(CH_3)_2NC_6H_4$, 148; 3,4-$(CH_3O)_2C_6H_3$, 147; 3,4-CH_2O_2-C_6H_3, 192; 2-метоксинафтил-1 (IX), 177. Аналогично V при обработке VI—VIII $C_5H_5N \cdot HCl$ получены соответственно нитрилы: 2-фенил-, т. пл. 184°, 1-(2-хлорфенил), т. пл. 171°, 1-(1-нафтил)-2-(3-фтор-4-оксифенил)-акриловой к-ты, т. пл. 193°, (все из водн. сп.). Из IX в этих же условиях получен 3-(3-фтор-4-оксифенил)-5,6-бензкумарин, т. пл. 255° (из сп.-бзл.). Смесь 55 *г* *о*-фтортолуола, 50 *г* янтарного ангидрида и 75 *г* $AlCl_3$ в 150 *мл* CS_2 нагревали 4 часа; после обычной обработки получена β-(4-фтор-3-метилбензоил)-пропионовая к-та, выход 30 *г*, т. пл. 119° (из бзл.), восстановленная подобно I до γ-(4-фтор-3-метилфенил)-масляной к-ты, т. пл. 64—65° (из воды). Из 48 *г* 1-фторнафталина, 28 *г* CH_3COCl и 70 *г* $AlCl_3$ в CS_2 получен 4-фтор-1-ацетонафтон, т. кип. 288°, $n^{20}D$ 1,6071, окисленный NaOBr 4-фторнафтойную-1 к-ту, выход 70%, т. пл. 226° (из бзл.). При встряхивании спирт. р-ра кетонов IV и другими альдегидами в присутствии нескольких капель 25%-ного р-ра NaOH получены следующие халконы (указана т. пл. в °C (из сп. или сп.-бзл.)): 6-(4-фторциннамоил)-тетралин, 75; 2-(4-фторциннамоил)-нафталин, 144; 1-(4-фторциннамоил)-4-фторнафталин, 83; (4-фторциннамоил)-3,4-дихлорбензол, 143; (4-фторциннамоил)-3,4-диметилбензол, 112; (4-фторциннамоил)-4-фтор-3-метилбензол, 124; (4-фторциннамоил)-2,4-диметоксибензол, 98; 2-(4-фторбензаль)-бенасуберон, 96; 1-(4-хлорциннамоил)-4-фторнафталин, 112; 1-(2,4-дихлорциннамоил)-4-фторнафталин, 132; 1-(4-диметиламиноциннамоил)-4-фторнафталин, 140; 2,6-*бис*-(4-фторбензаль)-циклогексанон, 157; 2,5-*бис*-(4-фторбензаль)-циклопентанон, 244.

Р. Стерлин

8049. **Ферроценальдегид.** **Бродхед, Осгерби, Посон** (Ferrocene-aldehyde. Broadhead G. D., Osgerby J. M., Pauson P. L.), Chemistry and Industry, 1957, № 7, 209 (англ.)

Получен ферроценальдегид (I) по методу, примененному Розенблюмом (РЖХим, 1958, 1392), а также действием гексаметилентетрамина на йодистый ферроценилметилтриметиламмоний. Из I через оксим I синтезирован ферроценилцианид (II), т. пл. 107—108°, который реагирует с малоновой к-той с образованием ферроценилакриловой к-ты, т. пл. 187° (разл.). Из II и гиппуровой к-ты получен соответствующий азлактон, т. пл. 188°, при гидролизе которого образуется α-бензоиламино-β-ферроценилакриловая к-та, т. пл. 218—219°.

Я. Комиссаров

8050 К. Синтез органических препаратов из малых количеств веществ. (Лабораторный практикум). Либ Г., Шенигер В. Перев с нем. Л., Госхимиздат, 1957, 163 стр., илл., 5 р. 80 к.

8051 К. Гетероциклические соединения. Т. 6. Шестичленные гетероциклы, содержащие два гетероатома и их бензопроизводные. Ред. **Элдерфилд** (Heterocyclic compounds. Vol. 6. Sixmembered heterocycles containing two heteroatoms and their benzo derivatives. Ed. Elderfield Robert Cooley. New York, Wiley; London, Chapman and Hall, 1957, vii, 753 pp., ill., 10 l) (англ.)

8052 Д. Окиси аминов как окислители. Роли (Amine oxides as oxidizing agents. Rolih Robert John. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1956). Iowa State Coll. J. Sci., 1957, **31**, № 3, 512—513 (англ.)

8053 Д. Конденсация насыщенных и α,β-ненасыщенных альдегидов с циануксусным, малоновым и ацетоуксусным эфирами. Фюс (Zur Kondensation von gesättigten und α,β-ungesättigten Aldehyden mit Cyanessigester, Malonester und Acetessigester. Fues Johann Friedrich. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1957, 64 S. (нем.)

8054 Д. Фотовосстановление кетонов донорами водорода в растворе. Бейкер (Photo-reduction of ketones by hydrogen donors in solution. Baker William Perrin, Jr. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1955), Iowa State J. Sci., 1957, **31**, № 3, 355—356 (англ.)

8055 Д. Формамид как вещество, реагирующее с α-галоидкетонами и как растворитель при их получении. Оккевиц (Formamid als Reaktionspartner für α-Halogenketone und Lösungsm.ttel zur ihrer Darstellung. Ockewitz Karl. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1956, 71 S., ill.) (нем.)

8056 Д. Реакции Дильса — Альдера с ненасыщенными полиэфирами. Реблин (Diels — Alder — Reaktionen an ungesättigten Polyestern. Reblin Hansjürgen. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1957, 77 S., ill.) (нем.)

8057 Д. Изучение хлорметилирования алифатических этиленовых спиртов и β-арилкарбинолов. Буаде (Étude sur la chloromethylat.on d'alcools aliphatiques éthyleniques et de β-aryl carbinols. Boisdé Paul. Thèse, ingr-doct., Fac. sci. Univ. Lyon, 1955, 117 p., ill.) (франц.)

8058 Д. Изучение химии и спектров некоторых производных фенаптрена. Газнави (Contribution à l'étude chim.que et spectrale de quelques dérivés du phénanthrène. Ghaznavi Ordibehechte. Thèse, doct. Univ. Paris, Fac. sci. Paris, Soc. arctique, 1955, 108 p., ill.) (франц.)

8059 Д. Действие двуокиси хлора и хлористой кислоты на окиси амидона. Бенье (Nature des amidons oxydés au b.oxyde de chlore et au chlorite acide. Bénier Gérard. Thèse, doct. Univ. Paris, Fac. sci. Univ. Paris, 1955, 46 p., ill.) (франц.)

8060 Д. Синтез гидрофенантренкетонов. Стивенс (Syntheses of hydrophenanthrene ketones. Stevens Travis E. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1955), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, **31**, № 3, 521 (англ.)

8061 Д. Отношение ароматических сульфиновых кислот к метанолу. Людвиг (Über das Verhalten aromatischer Sulfinsäuren in Methanol. Ludwig Klaus-Günther. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsoch. Stuttgart, 1957, 114 S., ill.) (нем.)

8062 Д. Исследование в ряду бензалькумаранонов и их производных. Койар (Recherche dans la série des benzal coumaranones et de leurs dérivés. Coillard Jean. Thèse, doct Univ., Lyon, Fac. sci. Lyon, 1955, 93 p., ill.) (франц.)

8063 Д. Синтез органических кислот методом восстановительного десульфирования производных тиофена. Си (Synthèse des acides organiques par réduction désulfurante des dérivés du thiophène. Sy Michel. Thèse, doct. univ. Fac. sci. Univ. Paris, 1955, 78 p.) (франц.)

8064 Д. Некоторые реакции дибензотиофенового ядра. Уайлдер (Some reactions of the dibenzothiophene nucleus. Wilder Gene Ray. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1955), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, **31**, № 3, 543—544 (англ.)

8065 Д. Синтез и ориентация некоторых производных тиантрена. Сваямпати (Synthesis and orientation of some derivatives of thianthrene. Swayampati Dhairyasheel R. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1955), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, **31**, № 3, 525—526 (англ.)

8066 Д. Синтез и расщепление некоторых новых индолов и замещенных индолилуксусных кислот. Клер-Бори (Synthèse et dégradation de quelques nouveaux indoles et d'acides indolacetiques substitués. Clerc-Bory Monique. Thèse, ingr-doct., Fac. sci. Lyon, 1955, 65 p., ill.) (франц.)

8067 Д. Превращения в пиримидиновом ряду. Бютнер (Umsetzungen in der Pyrimidinreihe. Büttner Gert. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1957. 64 S.) (нем.)

8068 Д. Сравнение фенантридина с другими азаароматическими гетероциклами. Эйш (Comparison of phenanthridine with other aza-aromatic heterocycles. Eisch John Joseph. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1956), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, **31**, № 3, 399—401 (англ.)

8069 Д. Об ацилировании в ряду урацила. Штраусс (Über Acylierungen in der Uracilreihe. Strauss Günther. Diss., Dokt. Naturwiss. Stuttgart, 1956, 72 S., ill.) (нем.)

8070 Д. Каталитический синтез нитро-, амино- и сульфамидопроизводных 2-фенилхинолина и 2-фенил-5,6-бензохинолина. Козьминых О. К. Автореф. дисс. канд. хим. н., Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1957

8071 Д. Взаимодействия имидазолов с изоцианатами. Хойер (Umsetzungen von Imidazolen mit Isocyanaten. Hoyer Ernst. D.ss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1957, 68, S., ill.) (нем.)

8072 Д. Оксазол и имидазол с ненасыщенными заместителями. Грёгер (Oxazole und Imidazole mit ungesättigten Substituenten. Gröger Erwin. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1957, 83 S., ill.) (нем.)

8073 Д. Изучение пиридазинов. Левисалль (Contribution à l'étude des pyridazines. Levisalles Jacques. Thèse, doct. phys., Fac. sci. Univ. Paris, 1956, 78 p., ill.) (франц.)

8074 Д. Некоторые соотношения между строением и термической устойчивостью кремнийорганических соединений. Гудман (Some correlations between structure and thermal stability of organosilicon compounds. Goodman Jack J. Abstr. doct. d.ss., Iowa State Coll., 1955), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, **31**, № 3, 425—426 (англ.)

См. также: разделы *Промышленный органический синтез* **и** *Промышленный синтез красителей* **и рефераты:** Общие методы 7219. Соединения: алифатич. 6940, 7196, 7263, 7268, 7793, 7818, 7821, 9025; алициклич. 6918, 7797, 7800, 7801, 7806, 7826, 9022, 9137; ароматич. 6961, 7175, 7209, 7266, 7794, 7804, 7807, 7813, 7815, 7822, 9018—9020, 9023, 9024, 9026, 9027, 9133; гетероциклич.

6899, 6924, 7219, 7264, 7265, 7379, 7796, 7814, 7825, 7982, 8017, 9028—9030, 9034—9037, 9040, 9041, 9134—9136; элементоорганич. 6916, 7383; с мечеными атомами 7808, 7809, 7811

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

8075. **Исследования в ряду аминодезоксиинозита. III. Ацетаты *мио*-инозамина-2 со свободной гидроксильной группой. Драммонд, Андерсон** (Studies in the aminodeoxyinositol series. III. Acetates of *myo*-inosamine-2 with a free hydroxyl group. Drummond George I., Anderson Laurens), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 8, 1750—1753 (англ.)

Описано получение двух изомеров N-ацетилтетра-O-ацетил-*мио*-инозамина-2 **(Ia и Iб)**, образующихся при O→N перегруппировке из хлоргидрата пента-O-ацетил-*мио*-инозамина-2 действием NaOH (pH 8, ~20°, 25 час.), действием водн. пиридина (~20°, 5 час.) или нагреванием в воде при 90°. Отношение выходов **Ia** : **Iб** = 1 : 5, т. пл. **Ia** 245—247°, т. пл. **Iб** 225—230°. Показано, что при плавлении **Iб** частично превращается в **Ia**. Получены производные: метансульфо-**Ia**, т. пл. 234—235°, **Iб**, т. пл. 213—214°, *n*-толуолсульфо-**Ia**, т. пл. 214—216°, **Iб**, т. пл. 207—209°, *n*-бромфенилсульфо-**Iб**, т. пл. 226°, β-нафтилсульфо-**Ia**, т. пл. 223—224°, **Iб**, т. пл. 228—229°. Обработкой спирт. р-ром NH_3 из метансульфо-**Ia** получен DL-1-(или 3)-метансульфо-N-ацетил-*мио*-инозамин-2, т. пл. 208° (разл.), поглощающий 3 моля HJO_4 с образованием 2,1 моля HCOOH, что указывает на орто-строение **Ia**. Строение **Iб** не доказано. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 45980. А. Юркевич

8076. **Исследование скорости образования монозидов и равновесия в системе моноза ⇄ монозид. Конкин А. А., Чивилихина М. П.,** Научно-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-т искусств. волокна, 1957, вып. 3, 10—16

Опытами с глюкозой, галактозой, ксилозой, арабинозой и первичными и вторичными спиртами установлено, что состав и строение моноз влияют на скорость образования монозидов. Скорость образования монозидов первичного спирта превосходит скорость их гидролиза, тогда как для монозидов вторичного спирта скорость гидролиза превосходит скорость образования. Состав и строение моноз незначительно влияют на константу равновесия р-ции образования глюкозидов, галактозидов, ксилозидов и арабинозидов первичного и вторичного спиртов. Константа равновесия р-ции образования монозидов первичных спиртов в 4—11 раз превосходит константу равновесия р-ции образования монозидов вторичных спиртов. Г. Новоселова

8077. **Гидрогенолиз углеводов. II. Восстановление метил-α-D-глюкопиранозида. Рудлофф, Штюц, Бауэр** (Hydrogenolysis of carbohydrates. II. Reduction of methyl-α-D-glucopyranoside. Rudloff E. von, Stuetz D. E., Bauer H. F.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 4, 315—321 (англ.)

Метил-α-D-глюкопиранозид (100 *г*) при гидрогенолизе (240°, 170 *ат*, 3—7 час.) с медьхромитным катализатором (10 *г*) в сухом диоксане (1 *л*) образует воду (21%), CH_3OH (13%) и сироп (55 *г*), который подвергают перегонке до 205°/9 *мм*, а из остатка после ацетилирования выделяют перегонкой ацетат 2-оксиметил-4,5-диокситетрагидропирана, т. кип. 191,5—193,5°/12—13 *мм*, $n^{20}D$ 1,4579, d_4^{20} 1,203, $[\alpha]^{25}D$ −1,83° (*c* 7,04; сп.), при омылении дает 2-оксиметил-4,5-диокситетрагидропиран (I), выход 20%, т. кип. 163—167°/0,04 *мм* (воздушная баня), $n^{20}D$ 1,5080, $[\alpha]^{20}D$ 10,2° (*c* 1,9; вода); три-*n*-нитробензоат **I**, т. пл. 249—250°. При окислении HJO_4 **I** превращается в $OHC \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH(CH_2OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$, который с $NaBH_4$ образует соответствующий триол **(II)**, т. кип. 140—150°/0,03 *мм* (воздушная баня); ацетат **II**, т. кип. 135—140°/0,04 *мм* (воздушная баня), $n^{20}D$ 1,4468; обработка **II** BF_3 и $(CH_3CO)_2O$ с последующим дезацетилированием приводит к этандиолу (III) и 1,2,4-бутантриолу. **II** синтезирован также из этилового эфира L-яблочной к-ты (20 *мМ*), Na (20 *мМ*), $CH_2JCOOC_2H_5$ (40 *мМ*) и KJ (0,5 *г*) в ксилоле (100 *мл*, 72 часа) через $C_2H_5O \cdot OC \cdot CH_2 \cdot CH(OCH_2COOC_2H_5)COOC_2H_5$, т. кип. 115—120°/0,2 *мм* (воздушная баня), $n^{20}D$ 1,4468; последний восстановили $LiAlH_4$. Выделены также изомерные гександиолы (10%), среди которых определены: *мезо*-3,4-гександиол, *бис-n*-нитробензоат, т. пл. 172—174° (из петр. эф.-ацетона), DL-3,4-гександиол, *бис-n*-нитробензоат, т. пл. 162—164°, 1,4-гександиол, $n^{20}D$ 1,4515, d_4^{20} 0,9818, $[\alpha]^{24}D$ 0,3° (*c* 4; вода), *бис-n*-нитробензоат, т. пл. 123—124°. Обнаружены также 1,2-пропандиол (7%), **III** (5%), глицерин и *н*-гексанол. Выделен циклич. спирт, т. кип. 93°/13 *мм*, моно-*n*-нитробензоат, т. пл. 95—96°, возможно 1 : 4-диоксан. Все т-ры плавления исправлены, микроблок. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 51429. В. Зеленкова

8078. **Избирательное бензоилирование метил-D-глюкопиранозидов с использованием борной кислоты. Сугихара, Питерсен** (Selective benzoylation of methyl D-glucopyranosides using boric acid. Sugihara James M., Petersen J. Claine), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78 № 8, 1760—1763 (англ.)

Изучено бензоилирование комплексов, образованных метил-D-глюкопиранозидом (I-β и I-α) с B_2O_3 или мета-борной к-той (II). После метанолиза и ацетилирования хроматографией на магнезол-целите выделены 4,6-диацетат-2,3-дибензоат-1-β, 3,4-диацетат-2,6-дибензоат-1-β и 4-ацетат-2,3,4-трибензоат-1-β. В меньших кол-вах образуются 2,3,4-триацетат-6-бензоат-1-β, тетраацетат-1-β и тетрабензоат-1-β. Подробно изучены условия р-ции, приводящие к оптимальным выходам (59—73%) в-в. При р-ции с I-α получен 2,6-дибензоат I-α. Суспензию 1 *г* I-β и 0,18 *г* B_2O_3 или 0,23 *г* II в 10 *мл* ацетона или сухого 1,2-диметоксиэтана кипятили 2 часа, затем р-ритель упарили, остаток растворили в 8 *мл* C_5H_5N и прилили р-р 2,4 *мл* C_6H_5COCl (III) в 8 *мл* $CHCl_3$, выдержали 1 час при 0°, затем добавили CH_3OH для удаления избытка III и р-ритель упарили. Остаток ацетилировали в C_5H_5N и получили 0,82 *г* кристаллич. в-ва и 0,3 *г* сиропа, которые подвергли хроматографии. А. Юркевич

8079. **Избирательная этерификация экваториальных гидроксильных групп при синтезе некоторых метиловых эфиров D-маннозы. Аспиналл, Цвейфель** (Selective esterification of equatorial hydroxyl groups in the synthesis of some methyl ethers of D-mannose. Aspinall G. O., Zweifel G.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2271—2278 (англ.)

Синтезированы 2-метил-D-манноза (I), 3-метил-D-манноза (II) и 3,4-диметил-D-манноза (III) за счет использования большей способности к этерификации экваториально расположенных гидроксильных групп в цикле исходных в-в — 4,6-этилиден-α-D-метилманнозида (IV), 1,6-ангидро-β-D-маннопиранозы (V) и 1,6-ангидро-4-метил β-D-маннопиранозы (VI). Из IV образуются только 3-*n*-толуолсульфо-и 3-нитропроизводные, но не получаются 2-производные, напротив из V и VI получены 2-*n*-толуол-

сульфопроизводные в соответствии с конформацией молекул. Схемы синтезов: IV → 4,6-этилиден-3-*n*-толуолсульфо-α-ᴰ-метилманнозид, т. пл. 129° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D + 25°$ (*c* 0,6; хлф.) → 4,6-этилиден-2-метил-3-*n*-толуолсульфо-α-ᴰ-метилманнозид, т. пл. 149—150° (из CH_3OH), $[\alpha]^{18}D + 22$ (*c* 0,6; хлф.) $\xrightarrow{cNa-Hg}$ 4,6-этилиден-2-метил-α-ᴰ-метилманнозид (VII), т. пл. 76—77 (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{19}D + 42$ (*c* 0,6; хлф.) → I, т. пл. 137, $[\alpha]^{19}D + 15 \to 5°$ (24 часа) (*c* 1,3; вода). IV → 4,6-этилиден-3-нитро-α-ᴰ-метилманнозид (VIII), т. пл. 166° (из петр. эф.-хлф.), $[\alpha]^{20}D + 57°$(*c* 0,9; хлф.) → 4,6-этилиден-2-метил-3-нитро-α-ᴰ-метилманнозид, т. пл. 100—101° (из петр. эф.), $[\alpha]^{21}D + 45°$ (*c* 1,1; хлф.) → VII → I. VIII → → 4,6-этилиден-3-нитро-2-*n*-толуол-α-ᴰ-метилманнозид, т. пл. 123—124° (из CH_3OH), $[\alpha]^{19}D - 12°$(*c* 0,8; хлф.) → 4,6-этилиден-2-*n*-толуолсульфо-α-ᴰ-метилманнозид, т. пл. 165—166°, $[\alpha]^{17}D + 10°$ (*c* 1,5; хлф.) → 4,6-этилиден-3-метил-2-*n*-толуолсульфо-α-ᴰ-метилманнозид, т. пл. 131 (из петр. эф.), $[\alpha]^{21}D - 16°$ (*c* 0,8; хлф.) → II, т. пл. 133—134° (из сп.-эф.), $[\alpha]^{19}D + 14 \to + 3 (\pm 1°)°$ (24 часа) (*c* 0,6; вода). V → 1,6-ангидро-2-*n*-толуолсульфо-β-ᴰ-маннопираноза, т. пл. 146—147° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{19}D - 74°$ (*c* 0,5; ацетон) → 1,6-ангидро-3,4-диметил-2-*n*-толуолсульфо-β-ᴰ-маннопираноза (IX), т. пл. 88—89 (из эф.), $[\alpha]^{19}D - 35°$ (*c* 1,0; хлф.) → 1,6-ангидро-3,4-диметил-β-D-маннопираноза, т. пл. 63—65 (из ацетона-эф. и петр. эф.-эф.) $[\alpha]^{20}D - 90°$ (*c* 0,6; хлф.) → III (моногидрат), т. пл. 78—80° (из ацетона-эф.), $[\alpha]^{20}D + 18 \to + 6°$ (24 часа), неустойчивая форма, т. пл. 109—111°. IX получен также другим путем: VI → 1,6-ангидро-4-метил-2-*n*-толуолсульфо-β-ᴰ-маннопираноза, т. пл. 85—87° из бзл.-эф.), $[\alpha]^{20}D - 42°$ (*c* 1,0; хлф.) → IX. В. Векслер

8080. **Приготовление чистой безводной β-лактозы и ее инфра-красный спектр. Цудзуки, Мори** (純粋なβ-無水乳糖の製法とその赤外線吸収スペクトル. 都築洋次郎, 森信雄), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 6, 993—995 (японск.)

α-Лактозу (I) нагревают 1 час с водой при 100°, сушат при 140°, промывают глицерином, горячим спиртом и эфиром, получают безводн. β-лактозу (II), т. пл. 248°, $[\alpha]^{25}D + 34,9°$, октаацетат II (III), т. пл. 91—91,5°. Приведены ИК-спектры моногидрата, I, II, III и октаацетата I, т. пл. 151,5°; $\nu_{макс}$ α- и β-форм глюкопираноз и их производных. Н. Швецов

8081. **Новая интерпретация мутаротации озазонов сахаров. Мештер, Майор** (A new intereretation of the mutarotation of sugar osazones. Mester László, Major Adam), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3232—3234 (англ.)

На основании изучения скоростей мутаротации фенилозазонов (ФО) и (метилфенил)-фенилозазонов (МФФО) сахаров и их сопоставления с выходом формазонов из ФО и МФФО сделано предположение, что мутаротация озазонов сахаров объясняется равновесием двух приводимых ниже клещевидных структур (*А* и *Б*)

$$\underset{A}{} \begin{array}{c} C_4H_9O_4CCH = NNHC_6H_5 \\ \| \qquad\quad \downarrow \\ N \;—\; NHC_6H_5 \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} C_4H_9O_4C = CHNHNHC_6H_5 \\ | \qquad\quad \uparrow \\ N = N\,C_6H_5 \end{array} \underset{Б}{}$$

Предположение Хэйуэрта («The constitution of Sugars, London», 1926, p. 7) о циклизации, как о причине мутаротации, не подтвердилось, так как ФО тетраацетил-ᴰ-галактозы и 4-дезокси-ᴸ-глицеротетрозы также обнаруживают мутаротацию. Г. Зарубинский

8082. **Получение D-арабо-пентуроновой кислоты и D-*трео*-и D-*эритро*- тетрароновых кислот. Горин, Перлин** (The preparation of D-*arabo*-penturonic acid and D-*threo*-and D-*erythro*-tetruronic acids. Gorin P. A. J., Perlin A. S.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 6, 693—700 (англ.)

Окислением с помощью $Pb(CH_3COO)_4$ (I) ᴰ-глюкуроно-γ-лактон (II), ᴰ-галактуроновая к-та (III) и ᴰ-глюкуронат-К (IV) превращены соответственно в ᴰ-*арабо*-пентуроновую (V), ᴰ-*трео*-тетруроновую (VI) и ᴰ-*эритро*-тетруроновую (VII) к-ты. При действии на II 1 моля I образуется смесь V и ᴰ-*арабо*-пентуронолактона. Восстановление смеси дало ᴰ-арабит, конденсация с ацетоном и последующее метилирование CH_2N_2 — метиловый эфир 1 : 2-изопропилиден-ᴰ-*арабо*-пентуроновой к-ты, т. пл. 133—134° (из эф.-пентана), $[\alpha] D + 67°$ (*c* 1,0; сп.), действием HCl в CH_3OH — метиловый эфир метил-ᴰ-*арабо*-пентофуруронозида, $n^{21}D$ 1,4723, $[\alpha] D + 19°$ (*c* 2,9; сп.), дающий при гидролизе V, строение которой подтверждено восстановлением $NaBH_4$ до ᴰ-ликсоно-γ-лактона. При действии на III 2 молей I образуется моноформиат VI, гидролизуемый в VI. Строение VI доказано получением 2,4-динитрофенил-гидразона, т. пл. 111—113° (из водн. сп.), восстановлением VI до ᴰ-треонолактона, превращенного в фенилгидразид ᴰ-треоновой к-ты, т. пл. 156—157,5° (из сп.) $[\alpha] D - 35°$ (*c* 4,2; сп.); действием HCl в CH_3OH на VI получен метиловый эфир диметилацеталя VI, $n^{21}D$ 1,4501, $[\alpha] D - 27°$ (*c* 2,3; сп.). При действии на IV 2 молей I получена VII, строение которой доказано восстановлением до ᴰ-эритроно-γ-лактона и получением при действии HCl в CH_3OH метилового эфира диметилацеталя VII, $n^{21}D$ 1.4557, $[\alpha] D + 40°$ (*c* 2,7; сп.) $[\alpha] D$ измерены при 27°. А. Юркевич

8083. **Синтезы органических фосфатов и полифосфатов. Клоссе** (Synthese von organischen Phosphaten und Polyphosphaten. Closse Annemarie), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 3, 72—75, 81; № 4, 103—105 (нем.)

Рассмотрен механизм р-ций и дан литературный обзор методов введения фосфатных групп в спирты, амины и углеводы. Библ. 26 назв. Г. З.

8084. **Фосфорные эфиры, имеющие биологическое значение. VI. Синтез ᴰ-глюкозамин-6-фосфата и N-ацетил- D-глюкозамин-6-фосфата. Мейли, Ларди** (Phosphoric esters of biological importance. VI. The synthesis of D-glucosamine 6-phosphate and N-acetyl-D-glucosamine 6-phosphate. Maley Frank, Lardy Henry A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 7, 1393—1397 (англ.)

Описан синтез D-глюкозамин-6-фосфата (I) и N-ацетил-D-глюкозамин-6-фосфата (II). I получен из анизилиденглюкозамина (III), который с дифенилхлорфосфатом (IV) в пиридине и $(CH_3CO)_2O$ дал N-анизилиден-1,3,4-триацетил-6-дифенилфосфоглюкозамин (V), последний превращен в хлоргидрат 1,3,4-триацетил-6-дифенилфосфоглюкозамина (VI), гидрированием которого получили три-О-ацетил-I (VII). Из VII получена Ва-соль I. I тормозит превращение глюкозо-1-фосфата в глюкозо-6-фосфат под действием фосфоглюкомутазы, при конц. I, превышающей в 2—3 раза конц. субстрата. Изучено ферментативное ацетилирование I действием ацилазы из дрожжей. К 4,58 *г* III в 170 *мл* C_5H_5N при −20°, прилили 4,0 *мл* IV (15 час.), затем 9 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и выдерживали 24 часа, получено 40—65% V, т. пл. 134—135°, $[\alpha]^{20}D$ +96,8±0,5° (*c* 0,940; хлф.). 6,15 *г* V растворили в 100 *мл* ацетона и 3 *мл* 4 н. HCl, выход VI 80—85%, т. пл. 190—191° $[\alpha]^{20}D$ +49,6±0,2° (*c* 4,05; 50%-ный сп.). Гидрированием 1,012 *г* VI в 50 *мл* CH_3COOH над 0,1 *г* PtO_2 (при атмосферном давлении) получено 70—75% VII, т. пл. 166—167°, (разл.; из 95% сп.), $[\alpha]^{20}D$ +48,9±0,2° (*c* 2,67; 1,02 н. HCl). Нагреванием 140 *мг* VII в 1 н. HBr (100°, 30 мин.) и последующим действием $Ba(OH)_2$ до pH 4,0 получена Ва-соль дигидробромида ди-I (осаждена 95% сп.). Из VII действием HBr и последующим осаждением при pH 8.0 — Ва-соль моно-I, $[\alpha]^{30}D$ +49,6± ±1,1° (*c* 4,33 при pH 2,52). Из 1,014 *г* IV, 35 *мл* C_5H_5N и 0,6 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (∼20°, 24 часа) получен осажде-

нием петр. эфиром, выход 80—90%, N-ацетил-1,3,4-три-О-ацетил-6-дифенилфосфоглюкозамин (**VIII**), т. пл. 141—142°, $[\alpha]^{20}D$ +20,7±0,2° (*c* 5,07; хлф.). Гидрированием 1,071 *г* **VIII** в 50 *мл* CH_3COOH над 0,1 *г* PtO_2 получен N-ацетил-1,3,4-три-О-ацетилглюкозамин-6-фосфат (**IX**), т. пл. 157—158° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ +24° (*c* 3,16; CH_3OH). Р-р 310 *мг* **IX** в 40 *мл* абс. CH_3OH при 5° насыщали NH_3 (15 мин.), получено 84 *мг* NH_4^+-соли II, т. пл. 146,5—147,5°. А. Юркевич

8085. **Изучение реакций побурения между сахарами и аминосоединениями. Часть II. Значение N-глюкозидов для реакций побурения. К а т о** (Studies on browning reactions between sugars and amino compounds. Part II. Significance of N-glycosides for browning reactions. K a t o H i r o m i c h i), Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, **20**, Suppl., 279—283 (англ.)

Изучена зависимость между побурением и наличием алифатич. и ароматич. N-глюкозидов в различных кислотнокаталитич. условиях. D-глюкоза и лактоза реагируют с *n*-аминобензойной к-той (**I**) (pH 3—5, 100°, 60 мин.) с образованием 40—45% N-глюкозидов и значительным побурением. В случае D-фруктозы образуется мало N-фруктозида и наблюдается малое побурение. Установлена зависимость между побурением и образованием N-глюкозидов при различном первоначальном pH. В подкисленном метанольном р-ре и в ацетоновой суспензии N-альдозиды вызывают более сильное побурение по сравнению со смесью сахаров и аминов. Предположено, что появлению побурения в кислотнокаталитич. условиях предшествует образование N-глюкозидов. К 3 *г* лактозы в 6 *мл* горячей воды прибавляют р-р 1,15 *г* **I** в 54 *мл* 99%-ного спирта, 0,15 *г* NH_4Cl и нагревают на водяной бане 30 мин. Из фильтрата после отделения лактозы выделяют N-лактозил-I, выход 51%, т. пл. 197—198° (разл.), $[\alpha]^{27}D$ −6,7° → +2,8° (водн. NaOH, pH 6,2). Часть I см. РЖХим, 1957, 1409. Л. Михайлова

8086. **Замечания по кислотному гидролизу некоторых производных D-глюкозамина. Ф о с т е р, Х о р т о н, С т е й с и** (Observations on the acidic hydrolysis of some D-glucosamine derivatives. F o s t e r A. B., H o r t o n D., S t a c e y M.), Chemistry and Industry, 1956, № 11, 175—176 (англ.)

Механизм и скорость кислотного гидролиза глюкозаминидов (ГА) зависят от характера заместителя при азоте и конфигурации $C_{(1)}$. В случае ацильного заместителя у N гидролиз легко протекает до глюкозамина (I). В случае заместителя типа сульфогруппы образуется устойчивый глюкозаминид, который медленно переходит в I. Гидролиз β-аномеров идет быстрее, чем соответствующих α-аномеров. Изучен гидролиз следующих ГА (приведены время полугидролиза в минутах и выход I в %): N-ацетил-D-глюкозамин (4—6, 100), N-карбобензилокси-D-глюкозамин (4—6, 100), N-ацетил-α-D-метилглюкозаминид (36, 78), N-карбобензилокси-α-D-метилглюкозаминид (42, 63), N-ацетил-β-D-метилглюкозаминид (4—8, 82), N-карбобензилокси-β-D-метилглюкозаминид (21, 76), N, N′-диацетил хитобиоза (21, 100). Приведенные данные показывают, что при интерпретации результатов колориметрич. определения I в гидролизате мукополисахаридов следует учитывать возможность неполного выхода I. Л. Фельдштейн

8087. **Синтез дихлорфлавина и его фосфорного эфира. Ф у д з и т а, Н а й т о, Й о с и м у р а, С а т о** (ジクロルフラビンおよびそのリン酸エステルの合成について. 藤田利利仁, 内藤新吉, 吉村壽次, 佐藤徹雄), 日本化學雜誌. Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 9, 1344—1347 (японск.)

Раствор 25 *г* D-рибозы (I) в небольшом кол-ве воды и 30 *мл* спирта подкисляют разб. H_2SO_4 до pH 4, добавляют 30 *г* 3,4-дихлоранилина (**II**) в 60 *мл* спирта, через 10 мин. гидрируют при 20 *ат* и 30—35° в присутствии 2 *г* скелетного Ni, получают 3,4-дихлор-N-(1′-D-рибитил)-анилин (**III**), выход 71%, т. пл. 118—118,5° (из воды). 30 *г* **III**, 450 *мл* (CH_3CO) O и 15 *г* CH_3COONa нагревают 2 часа при 130—135°, упаривают в вакууме, добавляют 100 *мл* спирта, упаривают, извлекают $CHCl_3$ (30 *мл*×3), получают сиропообразный 3,4-дихлор-N-(1′-D-тетраацетилрибитил)-анилин (**IV**). Р-р 10 *г* **I** и 4 *г* H_3BO_3 в небольшом кол-ве воды и 25 *мл* спирта подкисляют разб. H_2SO_4 до pH 4, добавляют 10,8 *г* **II** в 35 *мл* спирта, на другой день получают 3,4-дихлор-N-(1′-D-рибитил)-анилинборат, выход 80%, т. пл. 173° (разл.), при восстановлении его в присутствии скелетного Ni, как описано выше, получают **III**, выход 14%, К смеси 30 *г* **III** и **IV**, 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при 10° добавляют 75 *мл* дымящей HNO_3 (*d* 1,52) в 72 *мл* $(CH_3CO)_2O$, нагревают при 40° 30 мин., выливают в 1 *л* лед. воды, на другой день извлекают $CHCl_3$, удаляют р-ритель, остаток нагревают 20 мин. при 50° со спирт. р-ром 31 *г* KOH, нейтрализуют CH_3COOH, получают 2-нитро-4,5-дихлор-N-(1′-D-рибитил)-анилин (**V**), выход 40%, т. пл. 180—181° (из 60%-ного сп.). 34 *г* **V** в 600 *мл* 99%-ного спирта гидрируют при 10 *ат* и 30—35° в присутствии 5 *г* скелетного Ni, получают 2-амино-4,5-дихлор-N-(1′-D-рибитиланилин (**VI**), выход 87%, т. пл. 137—138° (из 60%-ного сп.). Смесь 5 *г* **VI**, 100 *мл* безводн. спирта, 3,2 *г* аллоксана и 1 *г* H_3BO_3 кипятят 2 часа, осадок растворяют в 18%-ной HCl при 80°, выливают в большое кол-во горячей воды, получают 6,7-дихлор-9-D-рибофлавин (**VII**), выход 55%, т. пл. 272—273°. 1 *г* **VII** растворяют в 25 *мл* этилдихлорфосфата при 50°, продувают воздух 30 мин., разбавляют 100 *мл* сухим эфиром, отделяют осадок, нагревают при 80° с 100 *мл* 1 н. HCl в течение 20 мин., фильтрат упаривают в вакууме, обрабатывают спиртом, вновь выпаривают, получают 5′-фосфорный эфир **VII**, выход 64%, т. пл. 220° (разл.). К 1 *г* **III** в 20 *мл* воды и 0,2 *г* CH_3COOH добавляют р-р *n*-$O_2NC_6H_4 \cdot N_2Cl$ (из 0,4 *г* амина) через 10 мин. подщелачивают до pH 4 (5%-ный NaOH), на другой день получают 3-4-дихлор-N-(1′-D-рибитил)-N′-*n*-нитрофенилазоанилин, выход 90%, т. пл. 180—181° (из сп.). Л. Яновская

8088. **Изучение углеводов, экстрагированных из плаценты человека. II. Структура гексасахарида, составленного из глюкоз. А к и я, Т о м о д а** (人胎盤より抽出せる糖質の化學的研究. 第2報. グルコースより成る六糖體の構造. 秋谷七郎, 友田正司), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan. 1956, 76, № 5, 575—577 (японск.; рез. англ.)

На основании результатов кислотного и щел. гидролизов и определения восстанавливающей способности (см. Somogyi, J. Biol. Chem., 1945, **160**, 61) глюкана, выделенного из плаценты человека, установлено, что это в-во является соединением 6 молекул D-глюкопиранозы в прямую цепь со связями C_1—C_4 и восстанавливающей группой на конце. Сообщение I см, РЖХим, 1957, 26739. Л. Яновская

8089. **Упрощенный синтез олигосахаридов. Б р е д е р е к, В а г н е р, Ф а б е р** (Eine vereinfachte Oligosaccharid-Synthese. B r e d e r e c k H., W a g n e r A., F a b e r G.), Angew. Chem., 1957, 69, № 12, 438 (нем.)

Пентаацетат β-D-глюкозы (I-β) в $(CH_3CO)_2O$ в присутствии $HClO_4$ (II) количественно превращается в I-α. Из тетраацетил-6-трифенилметил-β-D-глюкозы (III-β) со стехиометрич. кол-вом II получают I-β, выход 79%, а с небольшим избытком II — I-α с тем же выходом. В качестве промежуточного продукта образуется ацилперхлорат: эквимолярные кол-ва III-β и $AgClO_4$ (IV) в CH_3NO_2 с безводн. $CaSO_4$ не реагируют; при добавке C_6H_5COCl выделяются AgCl и $((C_6H_5)_3C)ClO_4$, а также

тетраацетил-6-бензоил-β-D-глюкоза (66%). Из ацетобромглюкозы, III-α и IV в CH_3NO_2 получают β-октаацетилгентиобиозу, выход 55—60%, с избытком IV — α-аномер, выход 40%. Из 3,4,5-триацетил-1,6-дитрифенилметил-D-фруктозы с 2 молями IV и ацетобромглюкозы получена, предположительно, ундекаацетил-1,6-ди-(β-D-глюкозил)-D-фруктоза, т. пл. 178—180°, УФ-спектр содержит полосу кетогруппы. Метод пригоден для обмена трифенилметильного радикала на различные остатки.

В. Зеленкова

8090. Строение ксилана овсяной соломы. Аспиналл, Уилки (The constitution of an oat-straw xylan. Aspinall G. O., Wilkie K. C. B.), J. Chem. Soc., 1956, Apr., 1072—1076 (англ.)

Изучен состав и высказан ряд предположений о возможном строении ксилана (I), выделенного из овсяной соломы. I содержит 3,5% уронового ангидрида, при гидролизе дает ксилозу (II) и арабинозу в отношении 32 : 1. Гидролиз метилированного I дает 2,3,5-триметил-L-арабинозу (III), 2,3,4-триметил-D-ксилозу, 2,3-диметил-D-ксилозу (IV) и 2-метил-D-ксилозу в отношении 0,8 : 1,0 : 41 : 1,2. Кроме того, выделена альдобиуроновая к-та, идентифицированная как 3-метил-2-(2,3,4-триметил-D-глюкуронозил)-D-ксилоза (V). Выделение V показывает, что каждая цепь I содержит 1 остаток D-глюкуроновой к-ты, присоединенный к $C_{(2)}$ остатка II, а кол-ва выделенных III и IV указывают на то, что каждая молекула I имеет вторую боковую цепь, оканчивающуюся L-арабофуранозой.

Л. Фельдштейн

8091. Новый тип превращения терпенов. XVII. Действие хлора на ω-хлоркамфен. Тищенко Д., Прохорчук Т. XVIII. Дегидротерпены. Тищенко Д., Данилова Т. XIX. Действие хлора на β-пиронен. Тищенко Д., Сумм Н., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 2, 377—379; № 3, 794—799, 799—803

XVII. При хлорировании ω-хлоркамфена (I) в описанных ранее условиях (РЖХим, 1954, 35916) «аномальная» р-ция Львова, ведущая к образованию бицикло-(1,2,2)-3-дихлорметил-2-диметилгептена-3, проходит с большим выходом (~ 63%), чем аналогичная р-ция в случае камфена (II) (~ 50%) (см. сообщение XVI, РЖХим, 1954, 35918). Это подтверждает высказанные ранее представления о механизме р-ции Львова, которой способствует поляризация двойной связи под влиянием атома Cl. Для хлорирования взят инертный хлорид II, содержащий <80% I, $n^{20}D$ 1,4985, d_4^{20} 1,025. Из продуктов хлорирования последнего выделена фракция, т. кип. 110—112°/12 *мм*, $n^{20}D$ 1,5123, d_4^{20} 1,156. При нагревании последней 12 час. с избытком $KOOCCH_3$ в CH_3COOH минерализуется 39,2% Cl и образуется уксусный эфир енола хлоркамфениланового альдегида, т. кип. 116°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,4933, d_4^{20} 1,114. При омылении последнего 1%-ной H_2SO_4 образуется хлоральдегид и рассчитанное кол-во CH_3COOH. В. Черкаев

XVIII. Установлено, что так называемый дегидротерпен, образующийся при перегонке хлоридов Δ^3-карена, является смесью *п*-метилизопропенилбензола (III) и небольшого кол-ва $\Delta^{2,4}$-карадиена (IV), изомеризующегося в *п*-цимол в присутствии HCl (газа). Присутствие в смеси III и IV доказано получением терефталевой и *цис*-кароновой к-т при озонировании, окислением III в α-метил-α-*п*-толилэтиленгликоль [т. пл. 39—40° (из бзн.); переведен в гидратропный альдегид, семикарбазон (СК), т. пл. 159—160°] и *п*-метилацетофенон (т. кип. 224—225°/758 *мм*, 102—104°/14 *мм*, n_c^{20} 1,5242, n_c^{25} 1,5236, d_4^{20} 1,01, d_4^{25} 1,0; СК, т. пл. 205—206°; оксим, т. пл. 87—88° (из сп.); последний переведен в *п*-ацеттолуидид, т. пл. 146—147°). Дегидротерпен, образующийся из хлоридов терпинолена, является *п*-ментатриеном-1,3,8(9) [т. кип. 46—48°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5222, d_4^{20} 0,885; тетрабромид, т. пл. 131—132° (из эф.)], строение которого определено озонированием.

XIX. Доказана неприменимость правила Тиле к хлорированию β-пиронена (V). Установлено, что продуктами р-ции являются устойчивый монохлорид (VI) и дегидротерпен (VII) (т. кип. 29—30°/0,06 *мм*, $n^{20}D$ 1,5185, d_4^{20} 0,905), образующийся во время хлорирования V и при обработке VI C_4H_9ONa, а также дихлорид V. VI и VII выделяют в виде азеотропной смеси. Легкость полимеризации VII (полимер, $n^{20}D$ 1,4812, *d* 0,90) указывает на присутствие сопряженных двойных связей; отсутствие р-ций с малеиновым ангидридом и Br_2, присоединение O_2 и быстрое окисление $KMnO_4$ в неароматич. к-ты состава от $C_8H_6O_4$ до $C_8H_6O_6$ отвергают предположение, что VII является 1,1-диметил-2,3-диметиленциклогексеном-4.

С. Кустова

8092. Изучение сесквитерпеновой части эфирных масел Бельгийского Конго. Введение в химию сесквитерпенов. Шюрдоглу, Копе, Тюллен (Contribution à l'étude des composés sesquiterpéniques des huiles essentielles du Congo Belge. Introduction à la chimie des sesquiterpènes. Chiurdoglu G., Copet A., Tullen P.), Bull. agric. Congo Belge, 1957, 48, № 2, 339—363 (франц.; рез. флам.)

Обзор методов выделения, идентификации, изучения строения и закономерностей в строении и биосинтезе сесквитерпенов (I). Описание способа символич. написания структуры моно-, ди- и трициклич. I. Библ. 84 назв.

С. Кустова

8093. Реакции циклизации. I. Получение производных 1,1-диметилокталина. Олофф (Cyclisationen. I. Darstellung von Derivaten des 1,1-Dimethyl-octalins. Ohloff Günther), Liebigs Ann. Chem., 1957, 606, № 1-3, 100—123 (нем.)

Изучена циклизация продуктов диеновой конденсации мирцена (I) в кислой среде. Конденсацией I с акролеином (Ia), метилакрилатом (II), α-метилакролеином (III), метилметакрилатом (IV), кротоновым альдегидом (V), метиловым (VI) и виниловым (VII) эфиром кротоновой к-ты, винилметилкетоном (VIII), винилэтилкетоном (IX) и окисью мезитила (X) синтеризованы соответственно 4-изогексен-3′-ил-1-метилальциклогексен-4 (XI), метиловый эфир (XII) 4-изогексен-3′-илциклогексен-4-карбоновой-1 к-ты (XIIa), 1-метил-4-изогексен-3′-ил-1-метилальциклогексен-4 (XIII), метиловый эфир (XIV) 1-метил-4-изогексен-3′-илциклогексен-4-карбоновой-1 к-ты (XIVa), 2-метил-4-изогексен-3′-ил-1-метилальциклогексен-4 (XV), метиловый (XVI) и виниловый (XVII) эфир 2-метил-4-изогексен-3′-илциклогексен-4-карбоновой-1 к-ты (XVIa), 1-ацетил-4-изогексен-3′-илциклогексен-4 (XVIII) 1-пропионил-4-изогексен-3′-илциклогексен-4 (XIX), 1-ацетил-2,2-диметил-4-изогексен-3′-илциклогексен-4 (XX). Активность диенофилов падает в ряду I, VIII, IX, IV. Активность V в 2 раза меньше активности III и VIII. X присоединяется лишь на 8%, метиловые эфиры β,β-диметилакриловой и α,β,β-триметилакриловой к-т и 3,4-диметилпентен-3-он-2 практически не реагирует с I. При высокой т-ре выход аддуктов понижается из-за димеризации I с образованием α-камфорена. При циклизации с 85%-ной H_3PO_4 или эфиратом BF_3 (XXI) аддукты XI—XX переходят в производные Δ^4-1,1-диметилокталина (α-изомеры), тогда как под влиянием 65%-ной H_2SO_4 или смеси $HCOOH$-H_2SO_4 (95 : 5) образуются в основном $\Delta^{9(10)}$-изомеры (β-изомеры). Поскольку XI, XIII и XV в условиях циклизации осмоляются, их циклизуют в виде шиффовых оснований (ШО). Циклизацию XII, XIV и XVI посредством водн. H_2SO_4 осуществить не удается, так как они в этих

условиях уже на холоду переходят в лактоны. При кипячении с n-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в C_6H_6 α-изомеры превращаются в чистые β-соединения. Аддукты **XI** — **XX** гидрируются со скелетным Ni в CH_3OH избирательно в боковой цепи, а с PtO_2 в лед. CH_3COOH исчерпывающе. Установлено, что β-изомеры при нормальных условиях не гидрируются с PtO_2 в CH_3COOH, тогда как α-изомеры легко присоединяют водород. На этом основан метод определения α- и β-изомеров в смесях (% поглощения H_2 соответствует содержанию α-изомера). β-Изомеры отличаются большими значениями n_D и d по сравнению с α-изомерами. 1,1-диметил-7-метилаль-$\Delta^{9(10)}$-окталин (**XXII**) (β-изомер, полученный циклизацией **XI**) дает при восстановлении по Кижнеру — Хуан — Минлону 1,1,7-триметил-$\Delta^{9(10)}$-окталин (**XXIII**), образующий при озонировании и разложении озонида водой 2,2,9-триметилциклодекандион-1,6, конденсирующийся самопроизвольно в 3,5,5-триметил-4-кето-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроазулен (**XXIV**). С целью проверки душистых свойств осуществлена конденсация ацетона с **XXII** и 1,1,6-триметил-7-метилаль-$\Delta^{9(10)}$-окталином (**XXV**) (β-изомер, полученный циклизацией **XV**) в 1,1-диметил-7-(бутен-3′-он-2′)-$\Delta^{9(10)}$-окталин (**XXVI**) и 1,1,6-триметил-7-(бутен-3′-он-2′)-$\Delta^{9(10)}$-окталин (**XXVII**) и конденсация метилэтилкетона (**XXVIII**) с **XXII** в 1,1-диметил-7-(пентен-4′-он-3′)-$\Delta^{9(10)}$-окталин (**XXIX**). Гидрированием 1,1-диметил-7-ацетил-$\Delta^{9(10)}$-окталина (**XXX**) со скелетным Ni под давлением получают 1,1-диметил-7(α-оксиэтил)-декалин (**XXXI**), переходящий при окислении хромовой смесью в 1,1-диметил-7-ацетилдекалин (**XXXII**), метилированием которого синтезируют *трет*-бутил-(1,1-диметилдекалил-7)-кетон (**XXXIII**). Эквимолекулярную смесь **I** и филодиена, содержащую <5% смеси ингибиторов (фенил-β-нафтиламин — пирогаллол (**XXXIV**) (1 : 1) или монометиловый эфир гидрохинона — **XXXIV** (1 : 1)), нагревают в автоклаве, аддукты выделяют разгонкой на колонке. В этих условиях получают (указаны аддукт, диенофил, т-ра р-ции в °C, время р-ции в часах, выход аддукта в %, т. кип. в °C/*мм*, d_4^{20}, $n^{20}D$, т. разл. (в °C) семикарбазона (СК): **XI**, **Ia**, 150, 3, 89, 108/1,6, 0,933, 1,4910, 140—141,5; **XII**, **II**, 160, 8, 59,7, 126—128/2,4, 0,9656, 1,4824, —; **XIII**, **III**, 150, 3, 61, 140—142/10, 0,915, 1,4892, 100,5—101,5; **XIV**, **IV**, 150, 3, 52, 144—146/10, 0,955, 1,4793, —; **XV**, **V**, 150, 5, 36,5, 117/1,5, 0,9198, 1,4879, 112—114; **XVI**, **VI**, 165, 10, 28,6, 131/2,4, 0,9504, 1,4814, —; **XVII**, **VII**, 180, 10, 34, 103—105/0,2, 0,9481, 1,4857, —; **XVIII**, **VIII**, 140, 5, 75,3, 99/0,3, 0,9318, 1,4900, 139—140; **XIX**, **IX**, 140, 7, 70,8, 140—142,4, 0,9249, 1,4868, 78; **XX**, **X**, 155, 20, 6,2, 116/0,3, 0,9311, 1,4908, жидкость. Омылением **XII**, **XIV** и **XVI** получают **XIIa**, т. пл. 93°, жидкую **XIVa** и **XVIa**, т. пл. 63—64°. 2,36 *г* **XII** гидрируют с 0,25 *г* скелетного Ni в CH_3OH (14 час.) до метилового эфира 4-изогексилциклогексен-4-карбоновой-1 к-ты, т. кип. 97—99°/0,2 *мм*, d_4^{20} 0,9413, $n^{20}D$ 1,4695. 2,36 *г* **XII** гидрируют с PtO_2 в лед. CH_3COOH (40 мин.) до метилового эфира 4-изогексилциклогексанкарбоновой-1 к-ты, т. кип. 120°/3 *мм*, d_4^{20} 0,9143, $n^{20}D$ 1,4536. К бензольному р-ру 112,5 *г* **XVIII** добавляют за 10 мин. при 20° 225 *г* 85%-ной H_3PO_4 (все операции проводят в атмосфере N_2), перемешивают 1 час при 60° и выделяют 1,1-диметил-7-ацетил-Δ^4-окталин (**XXXV**), выход 47%, т. кип. 115°/0,8 *мм*, d_4^{20} 0,9760, $n^{20}D$ 1,5017; СК, т. разл. 179°. К 576 *г* **XI** в 600 *мл* C_6H_6 добавляют порциями р-р 279 *г* $C_6H_5NH_2$ в 500 *мл*, C_6H_6, смесь выдерживают 20 час. при 20°. Полученный бензольный р-р ШО обрабатывают 1350 *г* 85%-ной H_3PO_4 (аналогично **XVIII**, но при 76°) и выделяют смесь 1,1-диметил-7-метилаль-Δ^4-окталина (**XXXVI**) и **XXII**, выход 45,9%, из которой получают СК **XXII**, т. разл. 144°, и СК **XXXVI**, т. пл. 135—136°. Расщеплением последнего посредством 40%-ного водн. CH_2O получают чистый **XXXVI**, т. кип. 115°/3 *мм*, d_4^{20} 0,9862, $n^{20}D$ 1,5029. В условиях циклизации **XVIII** 50 *г* **XIX** дают 1,1-диметил-7-пропионил-Δ^4-окталин (**XXXVIa**), выход 64%, т. кип. 112—114°/0,6 *мм*, d_4^{20} 0,9669, $n^{20}D$ 1,4983; СК, т. разл. 159,5°. 300 *г* **XII** добавляют при +6° к 1 *кг* 85%-ной H_3PO_4; перемешивают 15 мин. при 55°, выливают в ледяную воду, эфиром извлекают метиловый эфир (**XXXVII**), 1,1-диметил-7-карбокси-Δ^4-окталина (**XXXVIIa**), выход 93,3%, т. кип. 118—120°/0,8 *мм*, d_4^{20} 1,0060, $n^{20}D$ 1,4920. В тех же условиях, но при 75° (1 час) 100 *г* **XVI** дают метиловый эфир (**XXXVIII**) 1,1,6-триметил-7-карбокси-Δ^4-окталина (**XXXVIIIa**), выход 92%, т. кип. 110—111°/0,6 *мм*, d_4^{20} 0,9816, $n^{20}D$ 1,4967. Смесь 100 *г* **XIV**, 200 *г* 85%-ной H_3PO_4 и 100 *мл* толуола кипятят 1 час при 110°. Выделяют метиловый эфир (**XXXIX**) 1,1,7-триметил-7-карбокси-Δ^4-окталина (**XXXIXa**), выход 84,9%, т. кип. 105—107°/0,4 *мм*, d_4^{20} 0,9968, $n^{20}D$ 1,4887. Бензольный р-р ШО, полученный из 115 *г* **XIII** (как ШО **XI**), добавляют (80°, 30 мин.) к 200 *г* 85%-ной H_3PO_4. Получают смесь **XIII** и 1,1,7-триметил-7-метилаль-Δ^4-окталина (**XL**) (см. ниже), выход 88,4%, содержащую 60% **XL**. Аналогично 206 *г* **XV** дают 1,16-триметил-7-метилаль-Δ^4-окталин, выход 51,6%, т. кип. 88—90°/0,4 *мм*, d_4^{20} 0,9643, $n^{20}D$ 1,5000; СК, т. разл. 181°. Р-р 20 *г* **XXI** в 150 *мл* C_6H_6 добавляют (20°, 15 мин.) к 20 *г* **XVIII** в 25 *мл* C_6H_6, перемешивают 30 мин. при 50° и выделяют **XXXV**, выход 93,5%. В тех же условиях 20 *г* **XX** дают 1,1,6,6-тетраметил-7-ацетил-Δ^4-окталин, выход 87,5%, т. кип. 105—109°/0,2 *мм*, d_4^{20} 0,9547, $n^{20}D$ 1,4958; СК, т. разл. 188—190°, а 26 *г* **XIX** переходит в **XXXVIa**, выход 23 *г* (неочищ.). Смесь 40 *г* **XXXV** и 16 *г* n-$CH_3C_6H_4SO_3H$ в 400 *мл* C_6H_6 кипятят 16 час. Выделяют 1,1-диметил-7-ацетил-$\Delta^{9(10)}$-окталин (очищают через СК, т. разл. 150—151°), выход 20,5 *г*, т. кип. 124°/2,5 *мм*, d_4^{20} 0,9781, $n^{20}D$ 1,5025. К кипящему эфирному р-ру CH_3MgBr (из 3,65 *г* Mg и 14,3 *г* CH_3Br) добавляют 31 *г* **XIII**. После обычной обработки получают 1-метил-4-изогексен-3′-ил-1-(α-оксиэтил)-циклогексен-3 (**XLI**), выход 76,4%, т. кип. 131—132°/2,5 *мм*, d_4^{20} 0,9284, $n^{20}D$ 1,4958. К 24 *г* **XLI** добавляют при 50° 17 *г* $Na_2Cr_2O_7$ в 14 *г* H_2SO_4 и 90 *мл* воды, перемешивают 2 часа и выделяют 1-метил-4-изогексен-3′-ил-1-ацетилциклогексен-3 (**XLII**), выход 67,3%, т. кип. 117—119°/2 *мм*, d_4^{20} 0,9220, $n^{20}D$ 1,4868. Циклизация **XLII** посредством **XXI** приводит к 1,1,7-триметил-7-ацетил-Δ^4-окталину, выход 89,4%, т. кип. 132—133,5°/3 *мм*, d_4^{20} 0,9677, $n^{20}D$ 1,4970; СК, т. разл. 169—170°. Аналогично **XII** (222 *г*) переходит в **XXXVII**, выход 89,7%, **XVI** дает **XXXVIII**, выход 83,5%, а **XIV** превращают в **XXXIX**, выход 93,8%. Кипячением (1 час) с 10%-ным спирт. КОН **XXXVII** омыляют до **XXXVIIa**, т. пл. 87—88° (из CH_3CN); бензилтиурониевая соль (БТС), т. пл. 143,5° (из водн. CH_3OH), а **XXXVIII** превращают (кипячение 2 часа) в **XXXVIIIa**, т. пл. 118—119° (из CH_3CN). Аналогично (кипячение 10 час.) **XXXIX** превращают в **XXXIXa**, т. пл. 68,5—69° (из CH_3CN); БТС, т. пл. 128° (из сп.). 40 *г* **XXXIX** изомеризуют (как **XXXV**) в метиловый эфир (**XLIII**) 1,1,7-триметил-7-карбокси-$\Delta^{9(10)}$-окталина (**XLIIIa**), т. кип. 132—134°/2 *мм*, d_4^{20} 1,0155, $n^{20}D$ 1,4903. Омылением **XLIII** получают **XLIIIa**, т. пл. 63° (из CH_3CN). 168 *г* **XXXIX** восстанавливают $LiAlH_4$ (21,8 *г*) в эфире до 1,1,7-триметил-7-оксиметил-Δ^4-окталина (**XLIV**), выход 98%, т. кип. 127°/1,7 *мм*, d_4^{20} 0,9843, $n^{20}D$ 1,4865. 200 *г* **XLIV** пропускают при 370—375° в смеси с воздухом над Ag-катализатором. После очистки через СК (т. разл. 129—130°) получают **XL**, т. кип. 109°/3 *мм*, d_4^{20} 0,9697, $n^{20}D$ 1,4963. Р-р 340 *г* **XVIII** в 700 *мл* эфира добавляют при 0° к 2100 *г* 65%-ной H_2SO_4, перемешивают 1 час при —5°. Выделяют смесь бициклич. кетонов, выход 72,2%, из которой получают СК **XXX**, т. разл. 154°, и

немного СК **XXXV**. Расщеплением СК **XXX** посредством 40%-ного р-ра CH_2O получают чистый **XXX**, т. кип. 139°/3,5 *мм*, d_4^{20} 0,9773, $n^{20}D$ 1,5001. Аналогично ШО **XI** переводят в **XXII**, т. кип. 85°/0,3 *мм*, d_4^{20} 0,9914, $n^{20}D$ 1,5054; СК, т. разл. 146—148°, образующийся наряду с **XXXVI**; СК, т. разл. 134°. В тех же условиях из ШО **XV** получают **XXV**, т. кип. 93—94°/1,2 *мм*, d_4^{20} 0,9690, $n^{20}D$ 1,4998; СК, т. разл. 197°. 175 *г* **XXX** гидрируют со скелетным Ni (20 *г*) в спирте (60°/50 *ат*) до **XXXI**, выход 160 *г*, т. кип. 127°/0,8 *мм*, d_4^{20} 0,9670, $n^{20}D$ 1,4990. К 125 *г* **XXXI** в 125 *мл* C_6H_6 добавляют при 50° р-р 100 *г* $Na_2Cr_2O_7$ и 83 *г* конц. H_2SO_4 в 500 *мл* воды. Выделяют **XXXII**, выход 80,9%, т. кип. 94°/0,2 *мм*, d_4^{20} 0,9627, $n^{20}D$ 1,4900. К 30,4 *г* $NaNH_2$ в 150 *мл* абс. C_6H_6 добавляют (20°, 3 часа) 41,2 *г* **XXXII**, кипятят 1 час, добавляют 110,7 *г* CH_3J в 100 *мл* C_6H_6, кипятят 3 часа (все операции проводят в атмосфере N_2). Выделяют **XXXIII**, т. кип. 129—130°/2,3 *мм*, d_4^{20} 0,9400, $n^{20}D$ 1,4830. 5 *г* **XXII** гидрируют с PtO_2 в лед. CH_3COOH (1 час 30 мин.) до 1,1-диметил-7-оксиметил-$\Delta^{9(10)}$-окталина, т. кип. 120—122°/3 *мм*, d_4^{20} 0,9962, $n^{20}D$ 1,5100. 10 *г* **XXII**, 4 *г* $(CH_2OH)_2$ и 10 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4$-SO_3H в 6 *мл* C_6H_6 кипятят 6 час. с водоотделителем. Получают этиленацеталь **XXII** (**XXIIa**), выход 83,7%, т. кип. 128—131°/2 *мм*, d_4^{20} 1,0340, $n^{20}D$ 1,5058. 2,23 *г* **XXIIa** гидрируют с PtO_2 в лед. CH_3COOH при 30 *ат* (25—80°, 3 часа) до ацеталя (**XLV**) 1,1-диметил-7-метилальдекалина (**XLVa**), выход 65%, т. кип. 135—138°/1,4 *мм*, d_4^{20} 1,0516, $n^{20}D$ 1,5048. Гидролизом **XLV** (20%-ный р-р HCl в CH_3OH, кипячение 2 часа) получают **XLVa**, т. кип. 122—125°/1,5 *мм*, d_4^{20} 0,9884, $n^{20}D$ 1,4929. К смеси 6 *г* $CaCO_3$ и 9,6 *г* **XLVa** в 30 *мл* $CHCl_3$ добавляют 6 н. р-р Br_2 в 10 *мл* $CHCl_3$, перемешивают 2 часа, выдерживают 12 час., полученный бромид нагревают с 20 *г* диметиланилина до кипения и выделяют 1,1-диметил-7-метилаль-Δ^6-(или Δ^7)-окталин (**XLVI**), т. кип. 126—129°/0,7 *мм*, d_4^{20} 0,9980, $n^{20}D$ 1,5183. К 50 *г* **XXII**, 90 *г* ацетона и 90 *мл* воды добавляют при 20° 2 *г* KOH в 10 *мл* воды, перемешивают 9 час. при 30°, получают **XXVI**, выход 84,1%, т. кип. 182—185°/2,8 *мм*, d_4^{20} 1,0026, $n^{20}D$ 1,5172. Аналогично из 50 *г* **XXV** синтезируют **XXVII**, выход 49,9%, т. кип. 167°/1,7 *мм*, $n^{20}D$ 1,5080. 44 *г* смеси альдегидов, содержащей в основном **XXII**, восстанавливают по Кижнеру — Хуан — Минлону (кипячение 1,5 часа) до **XXIII**, т. кип. 81°/2,5 *мм*, d_4^{20} 0,8928, $n^{20}D$ 1,4888. 40 *г* **XXIII** озонируют в этилацетате (от —10 до 0°, 12 час.), р-ритель отгоняют в вакууме, остаток кипятят 2 часа с водой. Выделяют **XXIV**, выход 30 *г*, т. кип. 120—122°/2,5 *мм*, d_4^{20} 0,9963, $n^{20}D$ 1,4990; СК, т. разл. 158—158,5°; фенилсемикарбазон, т. разл. 117,5°. Приведены данные об УФ-спектрах **XXIV**, **XXVI—XXVIII**, **XLVI**.

Л. Бергельсон

8094. Сесквитерпены и азулены. Сообщение 120. О новом типе сесквитерпеновых соединений. Ферреро, Шинц (Sesquiterpènes et azulènes. 120 communication. Sur un nouveau type de composés sesquiterpéniques. Ferrero Cl., Schinz H.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 7, 2109—2118) (франц.; рез. англ.)

Исходя из β-циклолавандулиновой к-ты (**I**), синтезирован представитель нового типа моноциклич. сесквитерпенов — β-циклолавандулилизопропенилуксусная к-та (**II**), циклизация которой приводит к смеси 2,2,7,9-тетраметил-Δ^6-окталинкарбоновой-6 к-ты (**III**) (вероятно, с *транс*-сочленением колец), оксилактона (**IV**) и продукта его дегидратации (**V**). При восстановлении **II** посредством $LiAlH_4$ получают β-циклолавандулилизопропенилэтанол (**VI**), не циклизующийся под влиянием H_2SO_4-HCOOH. С целью синтеза **II** восстанавливают **I** $LiAlH_4$ и продукт р-ции превращают действием PBr_3 в β-циклолавандулилбромид (**VII**). Конденсация **VII** с изопропилиденмалоновым эфиром (**VIII**) приводит к диэтиловому эфиру β-циклолавандулилпропенилмалоновой к-ты (**IX**), переходящему при омылении и декарбоксилировании в **II**. Показано, что при циклизации лавандулиновой к-ты (**X**) образуется наряду с **I** также смесь лактонов (**XI**) и (**XII**). 13,8 *г* **X** в 34 *мл* 100%-ной HCOOH, содержащей 1,9 *мл* H_2SO_4, выдерживают 12 час. и отфильтровывают **I**, выход 22%, т. пл. 109—110° (из CH_3OH), фильтрат разделяют на кислую (**A**) (выход 43%, т. кип. 92—94°/0,18 *мм*) и нейтр. фракции (выход 28%); из последней разгонкой выделяют смесь **XI** и **XII**, т. кип. 82—83°/0,2 *мм*, d_4^{20} 0,9996, $n^{20}D$ 1,4771. Нейтр. фракция при нагревании с $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ дает гидразид 5-окси-5-метил-2-изопропилиденгексановой к-ты, т. пл. 107,5—108,5° (из этилацетата-бзл.), а при восстановлении $LiAlH_4$ (эф., кипячение 4 часа) переходит в смесь в-ва $C_{10}H_{20}O_2$ (вероятно (**XIII**)), выход 27%, т. кип. 113—114°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4564, d_4^{20} 0,9591, и 5-метил-2-изопропилиденгександиола-1,5 (**XIV**), выход 38%, т. кип. 89—90°/0,06 *мм*, $n^{20}D$ 1,4612, d_4^{20} 0,9538. При дегидратации с $C_6H_5SO_3H$ (120°/15 *мм*) **XIV** превращается в непредельное в-во (**XV**), выход 77%, т. кип. 102—104°/65 *мм*, $n^{20}D$ 1,4403, d_4^{20} 0,8592. 3,67 *г* **I** восстанавливают $LiAlH_4$ (1,25 *г*) в эфире (кипячение 4 часа)

IV, V XI-XIII, XV

IV $R = {<}^{C(OH)(CH_3)_2}_{H}$; **V** $R = =C(CH_3)_2$;
XI $R = O$, $R' = =C(CH_3)_2$; **XII** $R = O$, $R' = {<}^{C(OH)(CH_3)_2}_{H}$; **XIII** $R = H_2$, $R' = {<}^{C(OH)(CH_3)_2}_{H}$;
XV $R = H_2$, $R' = =C(CH_3)_2$ или ${<}^{C(=CH_2)CH_3}_{H}$

до β-циклолавандулола (**XVI**), выход 80%, т. кип. 99—101°/12 *мм*. Аналогично из фракции **A** (5,9 *г*) получают с выходом 92% спирт (**XVII**) с т. кип. 96—99°/11 *мм*. Смесь 2,5 *г* **XVI**, 3 *мл* петр. эфира и 0,3 *мл* абс. пиридина добавляют при —15° к смеси 1,53 *г* PBr_3, 2 *мл* петр. эфира и 2 капель пиридина, через 3 часа (20°) выделяют **VII**, выход 81%, т. кип. 87—92°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,5030. В тех же условиях из 12,3 *г* **XVII** получают **VII** с выходом 74%, а лавандулол и γ-циклолавандулол, синтезированные ранее с помощью р-ции Принса (Grütter и др., Helv. chim. acta, 1952, 35, 1656, Brenner A. и др., Helv. chim. acta, 1952, 35, 1336), дают лавандулилбромид, выход 63%, и γ-циклолавандулилбромид (**XVIII**), выход 60%. 2,74 *г* **VIII** и 0,32 *г* Na-порошка в 50 *мл* эфира кипятят 24 часа, добавляют 2,95 *г* **VII** и кипятят 48 час., получают **IX**, выход 50%, т. кип. 115—116°/0,07 *мм*, $n^{20}D$ 1,4769, d_4^{20} 1,0037. В тех же условиях **XVIII** не реагирует с **VIII**. 4,2 *г* **IX** кипятят 3 часа с 18 *мл* 25%-ного р-ра KOH в CH_3OH, продукт р-ции декарбоксилируют перегонкой в вакууме и выделяют **II**, выход 72%, т. кип. 123°/0,12 *мм*, $n^{20}D$ 1,4859, d_4^{20} 0,9705. 2,5 *г* **II** восстанавливают $LiAlH_4$ (0,64 *г*) в эфире до **VI**, выход 90%, т. кип. 96—97°/0,18 *мм*, $n^{20}D$ 1,4908, d_4^{20} 0,9187; аллофанат, т. пл. 134—135° (из CH_3OH). 1,93 *г* **II** добавляют к смеси 8,5 *мл* 100%-ной HCOOH и 0,5 *мл* конц. H_2SO_4, выдерживают 24 часа при 20° и отфильтровывают **III**, выход 5,5%, т. пл. 183—184° (из CH_3OH). Из маточного р-ра выделяют неидентифицированную жидкую кислую фракцию (15,5%) и смесь **IV** и **V** (78%), т. кип. 101°/0,02 *мм*, $n^{20}D$ 1,4883; d_4^{20} 1,0222; не дает кристаллич.

гидразида и аллофаната. Приведены кривые ИК-спектров II, III и VI и данные об ИК-спектре XV. Сообщение 119 см. РЖХим, 1958, 3530. Л. Бергельсон

8095. **Сесквитерпены и азулены. Сообщение 121. Получение 3-метил-4-(аллоциклогеранил)-бутен-2-овой кислоты и ее циклизации. Даэсле, Шинц** (Sesquiterpènes et azulènes. 121 communication. Préparation et cyclisation du méthyl-3-allo-cyclogéranyl-4-butène-2-oïque. Daesslé Cl, Schinz H.), Helv. chim. acta, 1956, 39, № 7, 2118—2126 (франц.; рез. англ.)

Описано превращение этилового эфира аллоциклогераниевой к-ты (I) в 3-метил-4-(аллоциклогеранил)-бутен-2-овую к-ту (II) и циклизация последней в 5,5-спиро-2,2,7-триметилундецен-7-карбоновую-6 к-ту (III). Восстановление I посредством $LiAlH_4$ приводит к аллоциклогераниолу (IV), переходящему при действии PBr_3 в аллоциклогеранилбромид (V). При конденсации V с $CH_2(COOC_2H_5)_2$ (VI) образуется диэтиловый эфир α-карбоксиаллогеранилуксусной к-ты (VII), превращающийся при омылении и декарбоксилировании в аллоциклогеранилуксусную к-ту (VIII). Взаимодействие VIII с CH_3Li приводит к аллоциклогеранилацетону (IX), который при конденсации с $BrMgC{\equiv}{\equiv}COC_2H_5$ (X) и последующем гидролизе дает II. 37 *г* I (Vodoz Ch. A., Schinz H., Helv. chim. acta, 1950, 33, 1040) восстанавливают посредством 4,57 *г* $LiAlH_4$ в эфире (кипячение 1 час) до IV, выход 93%, т. кип. 102—103°/11 *мм*. 22 *г* PBr_3 в 30 *мл* эфира добавляют при −10 −0° к смеси 22 *г* IV и 2,3 *г* пиридина, выдерживают 30 мин. при 0→20° и кипятят 1 час, получают V, выход 65%, т. кип. 92—95°/11 *мм*. К сухому C_2H_5ONa (из 2 *г* Na) добавляют р-р 14 *г* VI в $(C_2H_5O)_2$-CO и затем 21 *г* V, нагревают 4 часа (105°), выдерживают 12 час. и выделяют VII, выход 62%, т. кип. 126—128°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4625, d_4^{20} 0,9996. Полученный VII кипятят 2 часа с 120 *мл* 10%-ного метанольного р-ра KOH, большую часть р-рителя отгоняют, добавляют воду, нагревают 1 час на водяной бане, подкисляют, экстрагируют эфиром, остаток эфир. экстракта нагревают 20 мин. при 175° и перегоняют VIII, выход 87%, т. кип. 122—124°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4771, d_4^{20} 0,9738; бензилизотиурониевая соль, т. пл. 139° (из ацетона). Эфир. р-р CH_3Li (120%-ный избыток) добавляют к р-ру 5 *г* VIII в 50 *мл* эфира (атмосфера N_2), перемешивают 15 мин. при 20°, разлагают ледяной водой и извлекают эфиром IX, выход 73%, т. кип. 118—120°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4696, d_4^{20} 0,9004 (неочищ.); семикарбазон IX,

CH₃ CH₃ CH₂COOH XI

т. пл. 115—117° (из водн. сп.). 2,4-динитрофенилгидразон IX не кристаллизуется. К эфир. р-ру X (50%-ный избыток) добавляют 7,8 *г* IX в 10 *мл* эфира, смесь кипятят 2 часа, продукт р-ции (12 *г*) растворяют в 80 *мл* спирта, содержащего 30 капель 10%-ной H_2SO_4, отгоняют 60 *мл* спирта, добавляют воду, эфиром извлекают этиловый эфир II, выход 76%, т. кип. 108—110°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4810, d_4^{20} 0,9240. Омылением последнего (15%-ный р-р KOH в CH_3OH, кипячение 1 час) получают II, выход 77%, т. кип. 140—143°/0,1 *мм*; бензилизотиурониевая соль, т. пл. 133° (из сп.). 4,9 *г* II добавляют к 7,7 *мл* 98—100%-ной HCOOH и 0,5 *мл* конц. H_2SO_4, смесь нагревают 6 час. при 50—60° и встряхивают 12 час. при 20°, выделяют III, выход 1,6 *г*, т. кип. 140°/0,1 *мм*. При обработке 1,6 *г* III 10%-ным р-ром H_2SO_4 в абс. спирте (кипячение 2 часа) возвращается 1,35 *г* III и образуется 0,7 *г* нейтр. в-ва $C_{17}H_{28}O_2$, т. кип. 106°/0,1 *мм*, [вероятно, этиловый эфир к-ты (XI)]. 0,4 *г* метилового эфира III (т. кип. 104—106°/0,2 *мм*, получен действием CH_2N_2) восстанавливают $LiAlH_4$ (0,5 *г*) в эфире до соответствующего спирта, выход 0,35 *г*, т. кип. 105—107°/0,1 *мм*; аллофанат, т. пл. 162—165° (из CH_3OH). Приведены данные об УФ-спектрах II и ее этилового эфира и об ИК-спектрах II, III и метилового эфира III. Л. Бергельсон

8096. **Конфигурация сантонина при $C_{(11)}$. Абэ, Мики, Суми, Тога** (The configuration at $C_{(11)}$ of santonin. Abe Yasuo, Miki Takuichi, Sumi Masao, Toga Tadashi), Chemistry and Industry, 1956, № 36, 953—954 (англ.)

Для выяснения ориентации 11-CH_3-группы в (−)-α-сантонине (I) последний превращен в 11-норэйсантонанол-11 (II). Обработка I $HCON(CH_3)_2$-HCl (газом) приводит к лактону (−)-6β-окси-3-кето-$\Delta^{1,4}$-эйсантонадиеновой к-ты (II), образующему при восстановлении посредством Zn и CH_3COOH (−)-3-кето-$\Delta^{1,4}$-эйсантонадиеновую к-ту (III), т. пл. 101°, $[\alpha]^{22}D$ −105° (*c* 1). Гидрирование III над Pd/C приводит к смеси изомеров (IV) 3-кетоэйсантонановой к-ты, из которой с плохим

```
        CH₃
 \       |
 7CH — C — H
 /    11 |
         OH      IIa
```

выходом выделен кристаллич. изомер с т. пл. 133—135°, $[\alpha]^{22}D$ +50° (*c* 1). Восстановлением IV по Клемменсу — Мартину получают эйсантонановую к-ту, образующую при р-ции с CH_3Li 11-ацетил-11-норэйсантонан (V), т. кип. 128°/2 *мм*; семикарбазон, т. пл. 178°. Окислением V посредством $C_6H_5CO_3H$ в эфире (120 час.) и последующим омылением синтезируют II. Поскольку II по методу Прелога (РЖХим, 1954, 12613) переводится в правовращающую атролактиновую к-ту, $[\alpha]^{15}D$ +5,6 (*c* 5,3), II обладает конфигурацией (IIa), откуда следует, что, вопреки мнению других авторов (см. РЖХим, 1956, 13048, 75076) 11-CH_3-группа в I должна быть α-ориентирована (квазиэкваториальна). $[\alpha]D$ определены в спирте. Л. Бергельсон

8097. **Сантоненовая кислота и сантонен. Нисикава, Морита, Хагивара** (Santonenic Acid 及び Santonene について。第 2 報. 西川正元, 森田桂, 萩原 彦一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 10, 1202—1205 (японск.; рез.; англ.)

Из лактона *d,l*-6α-окси-3-кетоэйсантонен-4-овой к-ты (I) путем омыления, окисления CrO_3 до *d,l*-дигидросантоненовой к-ты (II) и дегидратации II или из лактона *d,l*-6-окси-11-этоксикарбонил-3-кетоэйсантонадиен-4,6-овой к-ты (III) при омылении и декарбоксилировании получают *d,l*-дигидросантонен (IV) и доказывают тем самым, что последний является 1,2-дигидропроизводным сантонена (V). Мутаротацию V в спирте объясняют енолизацией. Данные УФ- и ИК-спектров и α*D* показывают, что IV является енолом по лактонному или C_3-карбонилу, так же как метилсантонен и ацетилсантонен, которые могут быть и эфирами енолов. С CH_3ONa в CH_3OH V, сантонин (VI) и метиловый эфир сантоненовой к-ты (VII) дают окрашивание с одинаковым $\lambda_{макс}$ 500 *мμ*, причем интенсивность окраски VI в 4 раза меньше, чем V, и в 10 раз меньше, чем VII. На основании этого считают, что при действии щелочей VI частично превращается в в-во с системой сопряженных связей, такой как в V и VII. Это в-во и дает окраску со щелочью. К р-ру 2,9 *г* I в 50 *мл* спирта добавляют 0,67 *г* KOH в небольшом кол-ве воды и нагревают до 100°, затем отгоняют спирт в вакууме, растворяют в воде и окисляют 4,5 *г* CrO_3 в 50 *мл* CH_3COOH, 10 *мл* воды при 24—27°, 2 часа, получают 2 *г* II, т. пл. 184° (из CH_3OH). 700 *мг* II нагревают 30 мин. при 190°/5 *мм*, получают 310 *мг* IV, т. пл. 192—196° (из петр. эф.). При обработке 500 *мг* III

14*

водн.-спирт. щелочью получают **IV**, выход 355 *мг*. Приведены λмакс **II** и **IV**. Н. Швецов

8098. Полный синтез и стереохимия сантонинов. Абэ (サントニンの全合成と立體化學. 阿部泰夫), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1955, **13**, № 12, 575—579 (японск.)

Обсуждены литературные и собственные ранее опубликованные данные автора по проблеме полного синтеза изомерных сантонинов с точки зрения стереохимии. Л. Яновская

8099. Строение миопорона, нового фуранового терпена, выделенного из *Myoporum*. Кубота, Мацуура (The constitution of myoporone, a new furano-terpene from *Myoporum*. Kubota Takashi, Matsuura Teruo), Chemistry and Industry, 1957, № 16, 491—492 (англ.)

Из эфирного масла растений *Myoporum bontioides* A. Gray, произрастающих в Японии, выделен новый терпен, миопорон $\overline{CH=CHOCH=C}CO(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2COCH_2CH(CH_3)_2$ (I), т. пл. 117—119°/10^{-2} *мм*, $n^{21}D$ 1,4770, $[\alpha]D$ ±0°; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 193°. При озонировании I, окислении озонида и этерификации кислой фракции получен метиловый эфир с т. кип. 88—90°/10^{-2} *мм*, $n^{18}D$ 1,4378, семикарбазон которого при гидролизе дает семикарбазон дигидроангидроипомовой к-ты $(CH_3)_2CHCH_2COCH_2CH(CH_3)(CH_2)_2COOH$, т. пл. 139—140°. Синтез I осуществлен, исходя из этилового эфира β-фуранил-3-β-кетопропионовой к-ты, образующего при конденсации с этиловым эфиром β-бромметилкротоновой к-ты и последующем гидролизе в сернокислой среде 6-(фуранил-3)-6-кето-3-метилгексен-2-овую к-ту (II). Конденсация хлорангидрида II с $((CH_3)_2CHCH_2)_2Cd$ и последующее гидрирование над Pd/C приводят к I. Смесь ДНФГ синтетич. I (т. пл. 208—210°) и природного препарата плавится без депрессии. Приведены данные об ИК-спектрах I. Л. Бергельсон

8100. Кафестол. Часть II. Хейуэрт, Джонстон (Cafestol. Part II. Haworth R. D., Johnstone R. A. W.), J. Chem. Soc., 1957, April, 1492—1496 (англ.)

Описан ряд превращений кафестола (I), доказывающих его строение. I превращают в тетракарбоновую к-ту (II) 2 способами. Действием $(CH_3COO)_4Pb$ I окисляют до эпоксинорфкафестадиенона (III), который озонированием превращают в дикарбоновую к-ту (IV)

I, III; II, V, VI, IX

I R = C(OH)(CH₂OH); II R = R′ = R″ = R‴ = H; III R = O; V R = R′ = R″ = R‴ = CH₃; VI R = R‴ = CH₃, R′ = R″ = H; IX R = R′ = CH₃, R″ = R‴ = H

(Wettstein и др., Helv. chim. acta, 1941, **24**, 332; 1943, **26**, 1197). К р-ру 1,7 *г* **IV** в 50 *мл* CH_3OH добавляют одновременно р-р 5,5 *г* J_2 в 50 *мл* CH_3OH и 4,5 *г* KOH в 50 *мл* CH_3OH (по каплям, ~20°, 1,5 часа), перемешивают еще 1,5 часа, вливают в 1 *л* разб. H_2SO_4, получают аморфную II, выход 1 *г*; тетраметиловый эфир II (V), вязкая жидкость, т. кип. 165° (т-ра бани)/5·10^{-5} *мм*. При кипячении (3 часа) 140 *мг* **V** в 6 *мл* CH_3OH с 3 *мл* 1 н. NaOH получают дикарбоновую к-ту (**VI**), т. пл. 58—63° (из петр. эф.). По другому способу **III** окисляют до дикарбоновой к-ты (**VII**); 340 *мг* диметилового эфира **VII** (**VIII**) (см. РЖХим, 1957, 4505) в 50 *мл* этилацетата озонируют при —70°, после удаления р-рителя озонид нагревают (1 час, ~100°) с 10 *мл* воды + 0,5 *мл* H_2O_2, получают аморфный диметиловый эфир (IX), выход 290 *мг*. Действием CH_2N_2 в эфире IX превращают в V, при гидролизе V образуется VI. Р-р 600 *мг* **VIII** в смеси CH_3OH и этилацетата (по 10 *мл*) гидрируют в присутствии 700 *мг* 10%-ного Pd/C, получают тетрагидропроизводное, т. кип. 180° (т-ра бани)/0,7 *мм*. 5,5 *г* II дегидрируют с 9 *г* Se (24 часа, 330—340°), смесь экстрагируют эфиром. Для удаления H_2Se р-р остатка эфирного экстракта в петр. эфире встряхивают 20 час. с 5 *мл* Hg, р-ритель удаляют. Продукты р-ции разделяют с помощью реактива Т Жирара, перегонки в вакууме и хроматографии на Al_2O_3. Выделяют 4,5-бензинданон-1 (X), т. пл. 119—120° (из CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 300° (из C_6H_6-сп.), и 1-этил-2-метилнафталин (XI), т. кип. 85—100°/0,05 *мм*; пикрат **XI**, т. пл. 111°. **XI** образует аддукт (**XII**) с $C_6H_3(NO_2)_3$, т. пл. 117° (из CH_3OH). Приведены УФ-спектры **X**, **XI**, **XII**. Часть I см. РЖХим, 1956, 6973. А. Лютенберг

8101. Построение олефинов из 1,4-дибромбутана по методу Виттига. Мондон (Der Aufbau von Olefinen aus 1,4-Dibrombutan nach der Methode von Wittig. Mondon Albert), Liebigs Ann. Chem., 1957, **603**, № 1-3, 115—129 (нем.)

Описан синтез сквалена (I), *транс-транс*-1,6-дифенилгексадиена-1,5 (II) и 1,1,6,6-тетрафенилгексадиена-1,5 (III) из 1,4-дибромбутана (IV) по методу Виттига (РЖХим, 1955, 34535). Установлено, что конденсация фосфонийбромидов с карбонильными соединениями протекает под влиянием C_2H_5ONa в спирте значительно лучше, чем с C_6H_5Li в эфире. 52,4 *г* трифенилфосфина (V) и 47,52 *г* **IV** в 50 *мл* C_6H_6 нагревают 14 час. при 130°. Отфильтровывают бромистый 4-бромбутил-1-трифенилфосфоний (VI), выход ~100%, т. пл. 207° (из хлф.-ацетона); пербромид **VI**, т. пл. 89° (из CH_3OH). Действием горячей 2 н. HNO_3 **VI** переводят в нитрат, т. пл. 174° (из воды). При нагревании **VI** с NaJ (100°, 1 час) образуется йодид, т. пл. 198—199°. Тонкоизмельченную смесь 47,8 *г* **VI** и 26,2 *г* **V** нагревают 1 час при 250°, продукт фильтруют (в $CHCl_3$) через Al_2O_3, ацетоном осаждают 1,4-тетраметилен-*бис*-трифенилфосфонийбромид (**VII**), выход 80%, т. пл. 293°; гидрат, т. пл. 105°; пербромид **VII**, т. пл. 213° (из CH_3OH). К суспензии 7,4 *г* **VII** в 50 *мл* эфира добавляют 40,7 *мл* 0,535 н. эфир. р-ра C_6H_5Li; встряхивают 1 час, добавляют 2,5 *г* C_6H_5CHO и нагревают 1 час при 100°. Разгонкой (150—180°/12 *мм*) выделяют **II**, выход 14%, т. пл. 82° (из CH_3OH); тетрабромид **II**, т. пл. 193° (из ацетона-CH_3OH). В аналогичных условиях, но без нагревания получают *цис-транс-* или *цис-цис*-изомер **II**, выход 12,7%, т. пл. 37° (из CH_3OH); тетрабромид, т. пл. 187° (из ацетона-CH_3OH). К р-ру 9,25 *г* **VII** в 50 *мл* спирта добавляют р-р C_2H_5ONa (из 0,575 *г* Na) в 30 *мл* спирта и затем 2,65 *г* C_6H_5CHO в 10 *мл* спирта. Смесь выдерживают 8 дней при 20°, фильтруют, спирт отгоняют, из остатка (А) экстракцией петр. эфиром и хроматографированием на Al_2O_3 выделяют **II**, выход 75%. Из маточного р-ра перегонкой над Na (180/10 *мм*) выделяют третий стереоизомер **II** в виде масла, $n^{20}D$ 1,6025; тетрабромид, т. пл. 191°. Обработкой $CHCl_3$ из А извлекают бромистый 5-фенилпентен-4-ил-1-трифенилфосфоний (**VIIa**) (выпадает при добавлении ацетона), т. пл. 208° (содержит кристаллизационную воду). К суспензии 9,28 *г* **VII** в 50 *мл* эфира добавляют 31 *мл* р-ра C_4H_9Li (из 0,174 *г* Li) в гексане, перемешивают 1 час при 20°, фильтруют под давлением (атмосфера N_2), к фильтрату добавляют р-р 4,75 *г* $(C_6H_5)_2CO$ в 60 *мл* эфира, выдерживают 36 час. и нагревают 3 часа при 60°. Продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3, фракцию, вымытую пентаном, хроматографируют вторично. Пентаном вымывают **III**, выход 0,81 *г*, т. пл. 106° (из CH_3OH), и углеводород $C_{30}H_{32}$, т. пл. 201—203° (из петр.

эф., затем возгонка при 160°/0,01 *мм* (не реагирует с $C(NO_2)_4$ и с Br_2). Смесью петр. эфир-C_6H_6 (4 : 1) вымывают насыщ. соединение $C_{17}H_{14}O$, т. пл. 208 и 225° (из бзл.-петр. эф.), и в-во $C_{50}H_{40}P_2$, т. пл. 174° (из бзл.-петр. эф.). Эфиром вымывают соединение $C_{40}H_{34}P_2$, т. пл. 181° (из бзл.-петр. эф.). К суспензии 14,8 *г* **VII** в 50 *мл* эфира добавляют 40,3 *мл* 0,98 н. эфир. р-ра C_4H_9Li, смесь встряхивают 2,5 часа, добавляют 8 *г* геранилацетона (**VIII**) в 25 *мл* эфира, перемешивают 2 часа при 20° и 3 часа при 60°. Растворимый в эфире продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3, пентаном вымывают масло, выход 6,1%, т. кип. 160°/10^{-3}, $n^{20}D$ 1,4959, образующее с HCl (газом) (в среде ацетона, 0°) в-во с т. пл. 110—111° (из ацетона), не отличающееся от аналогичного препарата, полученного из природного **I**. Продукты р-ции, нерастворимые в эфире, обрабатывают водой и бензолом. Из водн. р-ра после нагревания выделяют бромистый 1,4-тетраметилен-1-дифенилфосфиноксид-4-трифенилфосфоний (**IX**), выход 3,1 *г*, т. пл. 187° (из хлф. и ацетона), и 1,4-тетраметилен-*бис*-дифенилфосфиноксид (**X**) (не растворяется в горячей воде), выход 2,5 *г*, т. пл. 257° (из CH_3OH и эф.). Из остатка, оставшегося после обработки водой и C_6H_6, выделяют дополнительно 2 *г* **X** и 3,8 *г* **VII**. К р-ру 15,54 *г* **VII** в 75 *мл* спирта добавляют р-р C_2H_5ONa (из 0,92 *г* Na и 50 *мл* сп.) и затем 8,15 *г* **VIII** в 15 *мл* спирта, смесь выдерживают 5 дней при 20° в атмосфере N_2, спирт отгоняют, остаток экстрагируют петр. эфиром (экстракт 1), C_6H_6 (экстракт 2) и $CHCl_3$ (экстракт 3). Экстракт 1 упаривают до образования кристаллов, отфильтровывают немного **IX** и 4,03 *г* трифенилфосфиноксида (**XI**), т. пл. 155°. Фильтрат упаривают, остаток хроматографируют (в пентане) на Al_2O_3. Пентаном вымывают **I**, выход 26%, который очищают через аддукт с тиомочевиной. Чистый **I** (выход 0,4 *г*) имеет $n^{20}D$ 1,4958 (перегоняют при 170° (т-ра бани)/0,02 *мм*). Эфиром вымывают 5,9,13-триметилтетрадекатриен-4,8,-12-ил-1-дифенилфосфин, выход 1,5 *г*, т. кип. 205° (т-ра бани)/0,01 *мм*, $n^{20}D$ 1,5518. Остаток экстракта 2 хроматографируют (в C_6H_6) на Al_2O_3, смесью C_6H_6-эфир вымывают 2,91 *г* **XI**, а метанолом — пастообразное в-во $C_{36}H_{41}PBr$. Из экстракта 3 выделяют 2,4 *г* **IX** в виде гидрата, т. пл. 172° (из воды), и 1,1 *г* **VII**. Смесь 4,78 *г* **VI** и эфир. р-ра C_6H_5Li (из 0,882 *г* Li), встряхивают 18 час. при 20°. Центрифугированием отделяют бромистый трифенилциклобутилфосфоний (структура не доказана), т. пл. 271° (из хлф.-ацетона); пербромид, т. пл. 186° (из CH_3OH). К р-ру 11,93 *г* **VI** в 50 *мл* спирта добавляют р-р C_2H_5ONa (из 0.575 *г* Na и 30 *мл* сп.) и затем спирт. р-р 2,56 *г* C_6H_5CHO, смесь выдерживают 3 дня, продукт р-ции, растворимый в петр. эфире, хроматографируют на Al_2O_3. Пентаном вымывают 1-фенил-5-бромпентен-1 с **V** дает **VIIa**.

Л. Бергельсон

8102. **Полный синтез углеродного скелета динороноцерана. Элад, Зондхеймер** (Total synthesis of the dinoronocerane carbon skeleton. Elad Dov, Sondheimer Franz), Proc. Chem. Soc., 1957, July, 206—207 (англ.)

Описан полный синтез рацемата динороноцерана (**I**) из 5,5,9-триметил-*транс*-декалона-1 (**II**). Конденсация **II** с C_2H_2 в жидком NH_3 приводит к ацетиленовому карбинолу, т. пл. 69—70°, который при конденсации с **II** в жидком NH_3 в присутствии 2 *экв* $NaNH_2$ переходит в гликоль, выделенный в виде рацемата (**III**), т. пл. 189—190°, и *мезо*-формы (**IV**), т. пл. 209—210° (конфигурация гликолей выбрана, исходя из предположения, что р-ция **II** при C_1 начинается атакой из менее затрудненной области и на основании сравнения т-р плавления). Дегидратация **III** с $KHSO_4$ приводит к диенину (**V**), т. пл. 128—130°. В тех же условиях **IV** дает сложную смесь в-в. Гидрирование **V** протекает стереоспецифично (вероятно, присоединением H_2 из менее затрудненной α-области) и приводит к **I**, т. пл. 184—185°. ИК-спектр **I** в $CHCl_3$ и CS_2 идентичен со спектром оптич. деятельного **I**. Не исключено, однако, что синтетич. **I** представляет собой *мезо*-форму. Приведены данные об УФ-спектре **V**.

Л. Бергельсон

8103. **Исследование строения тритерпенового спирта цеорина. Рубинин А. А., Матюхина Л. Г.**, Ж. общ. химии, 1957, 27, № 1, 277—281

Предложены новые частичные ф-лы для цеорина $C_{30}H_{52}O_2$ (**I**) и продуктов его дегидратации: цеоринина **II**, т. пл. 177—184°, $[\alpha]D$ +55° (*c* 0,94); ацетат **II** (**V**), *Cladonia deformis* Hoffm. выход 0,25%, т. пл. 223,5—227,5°, $[\alpha]D$ + 56° (*c* 1,26), $[\alpha]D$ + 67° (*c* 0,69; в пиридине), и идентифицирован по следующим производным: моноацетат **I** (**IV**), т. пл. 220—223°, $[\alpha]D$ +78° (*c* 3,08)· **II**, т. пл. 177—184°, $[\alpha]D$ +55° (*c* 0,94); ацетат **II** (**V**), т. пл. 191,5—196°, $[\alpha]D$ +69° (*c* 2,19); цеоринон, т. пл. 251—254°; цеорининон, т. пл. 173—177°; ацетат дезоксицеорина, т. пл. 189—192°, $[\alpha]D$ +41° (*c* 0,24). При окислении **I** CrO_3 образуется 0,68 моля ацетона и 0,3 моля дикетокислоты $C_{27}H_{42}O_4$ (**VI**), т. пл. 244—246°, $[\alpha]D$ —3,8°; моносемикарбазон, т. пл. 226° (разл.); метиловый эфир **VI**, т. пл. 147—148°, $[\alpha]D$ —1,1°. Спектроскопически установлено, что кетогруппы **VI** находятся в 5- и 6-членном кольцах. При окислении **V** CrO_3 и $KMnO_4$ ацетон не образуется; при озонолизе получен CH_2O и озонид $C_{32}H_{52}O_5$, т. пл. 196—197° (разл.), устойчивый к кипячению с водой. Авторы считают, что превращение **I** в **II** сопровождается частичной изомеризацией в **III**. $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$.

В. Черкаев

8104. **Термическая изомеризация неоабиетиновой кислоты. Лоблик, Лоренс** (The thermal isomerization of neoabietic acid. Loeblich Virginia M., Lawrence Ray V.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 6, 1497—1499 (англ.)

По УФ-спектру, $[\alpha]D$ и хроматографич. методом, описанным ранее (РЖХим, 1956, 71204), определено, что изомеризация неоабиетиновой к-ты (**I**) т. пл. 167—169°, $[\alpha]D$ +160° (2%-ный р-р в сп.) при 200° приводит к смеси палюстровой (**II**), т. пл. 162—167°, $[\alpha]D$ +71,5° и *l*-абиетиновой к-т (**III**), т. пл. 175—182°, $[\alpha]D$ —105,1°. Выход **II** достигает максимума через 5 час. (14%), а выход **III** через 72 часа (82%). Метиловый эфир **I** (**IV**), т. пл. 61,5—62°, $[\alpha]D$ +147,8°, изомеризуется в смесь метиловых эфиров **II** и **III** (выход смеси ~ 12%) лишь при 168-часовом нагревании при 200°. Еще более устойчив полученный восстановлением **IV** $LiAlH_4$ неоабиетиловый спирт (**V**), выход колич., т. пл. 98—99,5° (из водн. сп.), $[\alpha]D$ +184,6° (1%-ный р-р в сп.); +179° (в CH_3OH), 200,6° (в бзл.); +197,7° (в ацетоне); +189,2° (в эф.); +187° (в хлф.); +182° (в CH_3CN); +200,1° (в гептане); +199,1° (в изооктане); +204,0° (в циклогексане). Графич. сравнением скоростей изомеризации **I** и левопимаровой к-ты и расчетом константы скорости изомеризации **I** установлено, что последняя является ионной р-цией **I** или **II** порядка, ускоряемой H^+ и OH^--ионами. Приведены УФ-спектры **II**, **III** и **V**.

С. Кустова

8105. Шерстяной воск. Часть VII. Автоокисление ацетата дигидроланостерина. Хорн, Илс (Wool wax. Part VII. The autoxidation of dihydrolanosteryl acetate. Horn D. H. S., Ilse D.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2280—2283 (англ.)

Исследовано автоокисление ацетата Δ^8-ланостенола-3β (I) и показано, что I при 50° легко поглощает O_2 и образует смесь, состоящую из ацетата 7β-гидроперокси-Δ^8-ланостенола-3β (II) и ацетата 7β, 11α-дигидроперокси-Δ^8-ланостенола-3β (III), а также небольших кол-в ацетата Δ^8-ланостенол-3β-она-7 (IV) и ацетата Δ^8-ланостенол-3β-диона-7,11 (V). При восстановлении II образуется 3β-ацетат Δ^8-ланостендиола-3β, 7 (VI), при ацетилировании которого получается ацетат $\Delta^{7,9}$-ланостадиенола-3β (VII). На основании данных мол. вращений 7-гидроперекисной группе в II приписывается β-конфигурация. При действии $FeSO_4$ на II образуются IV, VI и VII. При восстановлении III получается 3β-ацетат Δ^8-ланостентриола-3β, 7β, 11α (VIII), при окислении которого образуется V. В нагретый до 50° р-р 5 *г* I в 100 *мл* этилацетата пропускают в течение 48 час. O_2, полученный продукт разделяют с помощью противоточной распределительной хроматографии и получают 2,2 *г* II, т. пл. 159—160°, $[\alpha]D$ +67,4° (*с* 0,6), и 750 *мг* III, т. пл. 210°. 1,5 *г* II в 300 *мл* спирта гидрируют в присутствии 1,5 *г* $Pd/CaCO_3$ и получают 1,2 *г* VI, т. пл. 163—164°, $[\alpha]D$ +76,3° (*с* 1,0). 450 *мг* VI в 30 *мл* смеси пиридин-$(CH_3CO)_2O$ (1 : 1) оставляют на 12 час. при 20° и после хроматографирования получают 355 *мг* VII, т. пл. 167—168°. Р-р 500 *мг* VI в 200 *мл* ацетона окисляют CrO_3 по описанному методу (РЖХим, 1956, 16186) и получают (после хроматографирования) 240 *мг* IV, т. пл. 151—152°, $[\alpha]D$ + 21,3° (*с* 1,0). Р-р 1 *г* II в 100 *мл* смеси эфир-спирт (1 : 1) перемешивают 12 час. с 50 *мл* 5%-ного водн. р-ра соли Мора и получают после хроматографирования из фракции спирт-этилацетат (1 : 1) 309 *мг* VII, т. пл. 169°, $[\alpha]D$ + 90° (*с* 1,09), из C_6H_6-фракции 174 *мг* IV и из эфирной фракции 251 *мг* VI. Р-р 250 *мг* III в 300 *мл* спирта гидрируют в присутствии 250 *мг* $Pd/CaCO_3$ и получают 240 *мг* VIII, т. пл. 234° (из CH_3OH); триацетат, т. пл. 192—193°. К р-ру 324 *мг* VIII в 4,25 *мл* пиридина прибавляют р-р 425 *мг* CrO_3 в 4,25 *мл* пиридина, оставляют на 12 час. при 20° и получают 40 *мг* V. Приведены данные УФ-спектров для IV, V и VII. Часть VI см. РЖХим, 1956, 65112. С. А.

8106. Стерины морских организмов. III. Синтез 24-метиленхолестерина и 25-дегидрохолестерина. Айдлер, Фейгерлунд (Marine sterols. III. The synthesis of 24-methylenecholesterol and 25-dehydrocholesterol. Idler D. R., Fagerlund U. H. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 8, 1988—1991 (англ.)

Исходя из 24-кетохолестерина (I), синтезирован 24-метиленхолестерин (II) и установлена идентичность его с природным продуктом (РЖХим, 1956, 35969). Осуществлен также синтез 25-дегидрохолестерина (III), константы которого оказались отличными от соединения, которому ранее приписывалось это строение. Авторы предполагают, что ранее описанное соединение имеет строение 24-дегидрохолестерина. К 50 *мл* C_6H_6 добавили при 0° 20 *г* $(C_6H_5)_3P$, 10 *г* CH_3Br и оставили в автоклаве на сутки при 20°. После фильтрования и промывки C_6H_6 получено 13,3 *г* трифенилметилфосфонийбромида (IV), т. пл. 227—228°. При перемешивании (3 часа, 20°) 2,45 *г* IV и 7,5 *мл* эфирного р-ра C_6H_5Li (из 1,4 *г* Li и 15,7 *г* C_6H_5Br) и 19 *мл* эфира получен трифенилфосфинметилен (V). При перемешивании 225 *мг* ацетата I и 15 *мл* р-ра V в автоклаве (1 час, 20° и 5 час., 65°) после обработки, ацетилирования и хроматографирования на смеси силикагель-целит (вымывание C_6H_6-целлозольв С, 1 : 1) получен ацетат II, при гидролизе которого выделен II, выход 70%, т. пл. 143°, $[\alpha]^{22}D$ —35°; ацетат, т. пл. 135° (из сп.), $[\alpha]^{22}D$ —44,1°; бензоат, т. пл. 148° (из ацетона), $[\alpha]^{22}D$ —14,1°. При взаимодействии 225 *мг* ацетата 25-кетонорхолестерина с 15 *мл* V, как описано при получении II, выделен (после гидролиза) III, выход 53%, т. пл. 132,5 (из CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ —40,7°; ацетат, т. пл. 112° (из CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ —44,4°; бензоат, т. пл. 126° (из ацетона), $[\alpha]^{22}D$ —16,7°. При окислении III (HJO_4-$KMnO_4$) получен HCOH, выход 98%. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 78224. И. Зарецкая

8107. Новый метод получения стероидных галогенидов. Брум, Браун, Саммерс (A new preparation of steroid halides. Broome J., Brown B. R., Summers G. H. R.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2071—2073 (англ.)

Показано, что галогениды Al и Ti реагируют с 3β-окси-Δ^5-стероидами и их ацетатами, образуя с хорошими выходами соответствующие галоидные производные. Описан новый способ получения AlJ_3. Р-р 568 *мг* холестерина (I) в 40 *мл* сухого эфира кипятят 8 час. с 3.5 *г* безводн. $AlCl_3$, обрабатывают 10%-ным водн. NaOH, промывают водой и сушат. Получено 525 *мг* хлористого холестерила (II), т. пл. 97° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ —26° (в $CHCl_3$). Р-р 1 *г* I в 100 *мл* сухого эфира кипятят 4 часа с 2,8 *мл* $TiCl_4$. После аналогичной обработки, растворения в C_5H_{12} и фильтрования через Al_2O_3 получено 940 *мг* II. При обработке 382 *мг* ацетата холестерина $AlCl_3$ после хроматографирования на Al_2O_3 выделено 345 *мг* II. При р-ции 560 *мг* I с 3,5 *г* $AlBr_3$ в 40 *мл* эфира получено 635 *мг* бромистого холестерила (III), т. пл. 102—103° (из ацетона), $[\alpha]^{17}D$ —18° (в $CHCl_3$). Р-р 200 *мг* I в 20 *мл* эфира кипятят 3,5 часа с 700 *мг* $TiBr_4$. Получено 198 *мг* III. Для получения AlJ_3 3 *г* порошка Al амальгамируют встряхиванием с 1%-ным р-ром $HgCl_2$ в 25 *мл* эфира 2 мин. Полученный порошок промывают декантацией эфиром и осторожно обрабатывают р-ром 38 *г* йода в 350 *мл* эфира, затем кипятят 30 мин. до полного растворения Al. К полученному р-ру AlJ_3 добавляют р-р 5,5 *г* I в 50 *мл* эфира, кипятят 8 час. и разлагают смесь при 0° водн. NaOH. Эфирный слой отделяют, промывают водой, р-ром $NaHSO_3$, снова водой и сушат. После фильтрования р-ра 5,1 *г* полученного масла в C_5H_{12} через 140 *г* Al_2O_3 получено 4,7 *г* йодистого холестерила, т. пл. 107—108° (из ацетона), $[\alpha]^{17}D$ —12° (в $CHCl_3$). Из 50 *мг* стигмастерина и 300 *мг* безводн. $AlCl_3$ получено 48 *мг* хлористого стигмастерила, т. пл. 88—89° (из ацетона); из 100 *мг* β-ситостерина (IV) и 700 *мг* $AlCl_3$ получено 94 *мг* хлористого β-ситостерила, т. пл. 87—88°. Из 100 *мг* IV и 800 *мг* $AlBr_3$ получено 101 *мг* бромистого β-ситостерила, т. пл. 77—78°. Р-р 180 *мг* Δ^5-андростендиола-3β, 17β (V) в 100 *мл* эфира кипятят с 3 *г* $AlCl_3$ 24 часа. После хроматографирования на Al_2O_3 полученного масла из фракций C_6H_6-эфир (4 : 1) выделено 80 *мг* 3β-хлор-Δ^5-андростенола-17β, т. пл. 163—164° (из CH_3OH или после возгонки при 150°, 17 *мм*), $[\alpha]^{16}D$ —45° (в $CHCl_3$); из эфирных фракций выделено 45 *мг* V. Г. Александрова

8108. Отечественное сырье как источник стероидов. IV. Поведение различных производных 7-кетохолестерина при образовании циклических кеталей и дитиокеталей. Ильи, Мартин-Панисо (Subproductos nacionales como fuentes de esteroides. IV. Comportamiento de varios derivados de 7-cetocolesterol en la formación de acetales y ditioacetales cíclicos. Illy H., Martín Panizo F.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1956, B52, № 9-10, 579—582 (исп.; рез. англ.)

С целью использования 7-кетохолестерина (I) в синтезе физиологически активных стероидов исследованы способы защиты CO-группы I и его производных. Дей-

ствию $(CH_2OH)_2$ на ацетат **I** (**II**) в присутствии *n*-толуолсульфокислоты поиводит не к соответствующему кеталю, а к $\Delta^{3,5}$-холестадиенону-7 (**III**), который образуется в тех же условиях из бензоата **I** или при р-ции **II** с этиленкеталем метилэтилкетона (**IV**). Напротив, ацетат 7-кетохолестанола (**V**) гладко дает отвечающий ему этиленкеталь. При взаимодействии **II**, бензоата **I**, **V** и **I** с $(CH_2SH)_2$ образуются соответствующие дитиоэтиленкетали с высокими выходами. Приведено толкование полученных результатов. 1 *г* **II**, 1 *мл* $(CH_2OH)_2$, 50 *мг* *n*-толуолсульфокислоты и 35 *мл* C_6H_6 нагревают 3 часа при 95° (в бане) и 8 час. при 105—115°, получают **III**, выход 70%. 1,2 *г* **II**, 20 *мл* **IV** и 50 *мг* *n*-толуолсульфокислоты кипятят 6 час, после хроматографии на Al_2O_3 выделяют **III**. В присутствии H_2SO_4 в тетрагидрофуране (29 час., 20—25°) **II** не реагирует с **IV**. В вышеуказанных условиях **V** дает с $(CH_2OH)_2$ этиленкеталь, выход 81%, т. пл. 145° (из CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ —15°. К 1 *г* **II** в 10 *мл* CH_3COOH добавляют 0,5 *мл* $(CH_2SH)_2$, 1 *мл* р-ра BF_3 в CH_3COOH и 5 *мл* эфира, нагревают 5 мин. при 50°, при охлаждении выпадает дитиоэтиленкеталь, выход 90%, т. пл. 182—184° (из ацетона-CH_3OH, 1 : 3), $[\alpha]^{20}D$ —92°. Аналогично получают следующие дитиоэтиленкетали (даны исходный стероид, выход в %, т. пл. в С°): бензоат I, 88, 231—232 (из ацетона-хлф.); **I**, 52, 163 (из сп.); **V**, —, 198 (из ацетона-хлф.), $[\alpha]^{20}D$ —3,5°. В этих условиях III не дает кристаллич. продуктов. $[\alpha]D$ приведены для *c* ~1% (хлф.). Сообщение III см. РЖХим, 1957, 74534.

С. Завьялов

8109. **Стероиды и Вальденовское обращение. Часть XXXVI. Механизм дезаминирования. Шоппи, Эванс, Саммерс** (Steroids and Walden inversion. Part XXXVI. The mechanism of deamination. Shoppee C. W., Evans D. E., Summers G. H. R.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 97—103 (англ.)

При дезаминировании с HNO_2 экваториальные (Э) стероидные амины, 3β-аминохолестан (**I**), 3α-аминокопростан, 6α-аминохолестан (**II**), 3β-амино-Δ^5-холестен (**III**) и 6α-аминохолестанол-3β (**IV**), ведут себя аналогично аминопроизводным циклогексана и декалина, образуя соответствующие экваториальные спирты (с сохранением конфигурации). В отличие от моно- и бициклич. аминов, аксиальные (А) стероидные амины, 3α-аминохолестан (**V**), 3β-аминокопростан (**VI**), 6β-аминохолестан (**VII**), 3α-амино-Δ^5-холестен (**VIII**) и 6β-аминохолестанол-3β (**IX**), реагируют не с обращением, а с сохранением конфигурации (а также с отщеплением). Вероятно, первая стадия р-ции аминов с HNO_2 состоит в нитрозировании под влиянием N_2O_3 с образованием диазониевого иона (**X**). Как показывает 100%-ное сохранение конфигурации при дезаминировании Э-аминов, а также отличия в поведении А- и Э-аминов, **X** не переходит в карбониевый ион. Факт сохранения конфигурации при дезаминировании Э-аминов остается необъясненным. Необъясненным остается также разница в поведении 2-амино-*транс*-*транс*-декалина (обращение) и **V** (сохранение конфигурации). **VII** при отщеплении дает Δ^5-холестен (в соответствии с правилом Зайцева, но в противоречие правилу Гофмана), откуда следует, что р-ция не протекает по механизму E_2. Аналогично **X** также реагирует с нарушением правила Гофмана, образуя 3β-окси-Δ^5-холестен. **VII** синтезирован восстановлением оксима холестанона-6 (**XI**) или 6-нитро-Δ^5-холестена (**XII**) посредством $LiAlH_4$, **II** получен восстановлением **XI** Na в спирте. Аналогично из оксима 3β-ацетоксихолестанона-6 (**XIII**) и из ацетата 6-нитрохолестерина (**XIV**) синтезированы **IV** и **IX**. К 1,05 *г* **V** в 40 *мл* 50%-ной водн. CH_3COOH добавляют р-р 2 *г* $NaNO_2$ в 20 *мл* 50%-ной CH_3COOH, смесь выдерживают 18 час., продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Вымывают: а) пентаном Δ^2-холестен, выход 460 *мг*, т. пл. 68° (из эф-ацетона); б) C_6H_6 — холестанол-3α, выход 380 *мг*, т. пл. 184—185° (из сп.); в) CH_3OH — неизмененный **V**, выход 90 *мг*. Аналогично получают: из 320 *мг* 3α-аминокопростана — копростанол-3α (вымывают C_6H_6), выход 165 *мг*, т. пл. 117—118°; из 170 *мг* **VI** — Δ^3-копростен (вымывают пентаном), выход 25 *мг*, т. пл. 48° (из этилацетата), $[\alpha]D$ +21° (*c* 1,1), и копростанол-3β (вымывают C_6H_6), т. пл. 99—100° (из ацетона); к 0,5 *г* **XI** в кипящем C_3H_7OH добавляют Na до образования насыщ. р-ра; выделяют **II** (через хлоргидрат), т. кип. 140°/0.02 *мм*, т. пл. 125—127° (из пентана), $[\alpha]D$ +38,5° (*c* 0,8); N-ацетильное производное (**IIa**), т. пл. 117—118° и 185—187°, $[\alpha]D$ +62° (*c* 0,67). Аналогично (в сп.) **XIII** дает **IV**, т. пл. 166—168°, $[\alpha]D$ +11° (*c* 2,1); N-ацетильное производное, т. пл. 176—178°, $[\alpha]D$ +15° (*c* 1,0). 3 *г* **XII** восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире (кипячение 3 часа) до **VII**, т. пл. 94—96° (из сп.), $[\alpha]D$ +6.3° (*c* 1,28); N-ацетильное производное (**VIIa**), т. пл. 189—190° (из эф.), $[\alpha]D$ —13° (*c* 1,37). 0,4 *г* **XI** кипятят 17 5 часа с $LiAlH_4$ в эфире, продукт р-ции ацетилируют и хроматографируют на Al_2O_3. Бензолом вымывают **VIIa**, выход 290 *мг*, а вымыванием смесью C_6H_6-эфир выделяют **IIa**, выход 15 *мг*. Аналогично из 0,5 *мг* **XIV** получают N-ацетильное производное ацетата **IX** (вымывают эф.-C_6H_6, 1 : 9—1 : 4), выход 270 *мг*, т. пл. 172—174° (из ацетона), $[\alpha]D$ —18° (*c* 1,2). 1 *г* **XIII** восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире (кипячение 24 часа) до **IX**, т. пл. 128—130° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —5,6° (*c* 1,2). К 0,5 *г* **I** в 20 *мл* 50%-ной CH_3COOH и 5 *мл* диоксана добавляют р-р 1 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* 50%-ной CH_3COOH, смесь встряхивают 10 мин., оставляют на 12 час., продукт р-ции омыляют 5%-ным метанольным р-ром KOH (1 час) и хроматографируют на Al_2O_3. Бензолом вымывают холестанол-3β, выход 390 *мг*, т. пл. 137—140° (из сп.), ацетоном вымывают 90 *мг* неизмененного **I**. Аналогично из 150 *мг* **II** получают холестанол-6α, выход 139 *мг*, т. пл. 129° (из CH_3OH). Р-р 510 *мг* **VII** и 1 *г* $NaNO_2$ в 50%-ной CH_3COOH выдерживают 12 час., продукт хроматографируют на Al_2O_3. Пентаном вымывают смесь углеводородов (340 *мг*), из которой вторичным хроматографированием выделяют смесь Δ^5- и Δ^6-холестена, т. пл. 72—90°, $[\alpha]D$ —70° (*c* 1.2). В тех же условиях (16 час.) 30 *мг* **VIII** дают $\Delta^{3,5}$-холестадиен, выход 20 *мг*, т. пл. 78—79°; $[\alpha]D$ —115° (*c* 0,6). Смесь 0,7 *г* **III** и 2 *г* $NaNO_2$ в 90%-ной CH_3COOH выдерживают 16 час. при 20°, продукт ацетилируют (пиридин, $(CH_3CO)_2O$. 12 час.) и хроматографируют на Al_2O_3. Смесью C_6H_6-пентан (1 : 9) вымывают ацетат холестерина выход 573 *мг*, т. пл. 113—115° (из эф.-CH_3OH). $CHCl_3$ вымывают N-ацетильное производное **III**, т. пл. 240—243° (из $CHCl_3$-CH_3OH). Смесь 1,18 *г* **IX** и 1,23 *г* $NaNO_2$ в 50%-ной CH_3COOH встряхивают 30 мин. и выдерживают 12 час., продукт омыляют действием $LiAlH_4$ в эфире. Хроматографированием на Al_2O_3 выделяют 701 *мг* холестерина (вымывают C_6H_6) и 230 *мг* неизмененного **IX** (вымывают эф. и смесью эф.-$CHCl_3$). Аналогично из 75 *мг* **IV** получают холестандиол-3β, 6α, выход 65 *мг*, т. пл. 214—217° (из ацетона). $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$. Сообщение XXXV см. РЖХим, 1957, 77185.

Л. Бергельсон

8110. **О лактоне, соответствующем изомеру бисдегидроэстролактона. Оро, Жак** (Sur une lactone correspondant à un isomère de la bis dehydrooestrolactone. Horeau Alain, Jacques Jean), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 25, 3062—3064 (франц.)

Описано получение α,α-диметил-β-(6-метоксинафтил-2)-δ-валеролактона (**I**), исходя из альдегида 6-метоксинафтойной-2 к-ты (**II**). Последний готовят из 6-метокси-2-пропенилнафталина или последовательным окислением тетраацетатом Pb и HJO_4, или прямой обработкой олефина HJO_4 в присутствии OsO_4 в ди-

оксане. При конденсации II с этилмалоновым эфиром в присутствии пиперидиновой соли 6-метоксинафтойной-2 к-ты образуется этиловый эфир 6-метоксинафтилметиленмалоновой к-ты (III), т. пл. 89—89,5°. Продукт конденсации III с $(CH_3)_2CHCHO$ (в присутствии $NaC(C_6H_5)_3$ или *трет*-$C_5H_{11}ONa$) омыляют, образующуюся альдегидодикарбоновую к-ту декарбоксилируют кипячением с разб. H_2SO_4 и получают альдегидокислоту (IV), т. пл. 178—180°, окисляющуюся при помощи $KMnO_4$ в дикарбоновую к-ту (V), т. пл. 209—210°;

CHCH₂R / CR′(CH₃)₂ — CH_3O — IV-VII; $(CH_3)_2CCOOR$ / $C_6H_5CHCH_2R'$ — IX-XI

IV R = COOH, R′ = CHO; **V** R = R′ = COOH; **VI** R = COOH, R′=$COOCH_3$; **VII** R=CH_2OH, R′=COOH; **IX** R=CH_3, R′=COOH; **X** R=CH_3, R′=$COSCH_2C_6H_5$; **XI** R=H; R′=CH_2OH

образующийся при обработке V CHN_2 диэфир V. т. пл. 108—109°, при действии 1 *экв* CH_3ONa дает кислый эфир V (VI), т. пл. 159°. Обработка VI оксалилхлоридом в C_5H_5N дает хлорангидрид VI, который восстанавливают при помощи $LiAlH(O\,трет\text{-}C_4H_9)_3$ при 0° в р-ре тетрагидрофурана в оксикислоту (VII). Последняя при кипячении в присутствии разб. HCl образует I, т. пл. 140—141°. Исходя из α,α-диметил-β-фенилглутаровой к-ты (VIII), т. пл. 171—172°, получены: диметиловый эфир VIII, т. пл. 58—59°; монометиловый эфир VIII (IX), т. пл. 111—112°; смешанный метилтиобензиловый эфир VIII (X), т. пл. 58—59,5°; при восстановлении X в присутствии скелетного Ni получена оксикислота (XI), т. пл. 120°, превращенная в α,α-диметил-β-фенил-δ-валеролактон, т. пл. 81—82°. Получен также моноэтиловый эфир VIII, т. пл. 121—122°. М. Бурмистрова

8111. **4,4-диметилстероиды. Часть II. Некоторые производные андростана и прегнана.** Адамс, Пател, Петров, Стюарт-Уэбб, Стерджен (4:4-dimethylsteroids. Part II. Some androstane and pregnane derivatives. Adams W. J., Mrs, Patel D. K., Petrow V., Stuart-Webb I. A., Mrs, Sturgeon B.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4490—4495 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (см. часть I РЖХим, 1956, 32587) описано превращение Δ^4-3-кетопроизводных андростана и прегнана в соответствующие Δ^5-3-кето-4,4-диметилпроизводные и далее в Δ^5-3-окси-4,4-диметилпроизводные. При диметилировании пропионата тестостерона (I) и последующем ацилировании получен пропионат Δ^5-4,4-диметиландростенол-17β-она-3 (II), который восстановлен $LiAlH_4$ в Δ^5-4,4-диметиландростендиол-3β,17β-(III). Аналогично получены: из ацетата Δ^4-17α-метиландростенол-17β-она-3 ацетат Δ^5-4,4,17α-триметиландростенол-17β-она-3 (IV), восстановленный $LiAlH_4$ в Δ^5-4,4,17α-триметиландростендиол-3β,17β (V); из ацетата Δ^4-17α-этиниландростенол-17β-она-3 ацетат Δ^5-17α-этинил-4,4-диметиландростенол-17β-она-3 (VI) и Δ^5-17α-этинил-4,4-диметиландростендиол-3β,17β (VII); из ацетата Δ^4-17α-виниландростенол-17β-она-3 ацетат Δ^4-17α-винил-4,4-диметиландростенол-17β-он-3 (VIII). Δ^5-андростенол-3β^5-он-17 превращали в Δ^5-17,17-этилендиоксиандростенол-3β, окисляли последний по методу Оппенауэра в Δ^4-17,17-этилендиоксиандростенон-3 и аналогично описанному выше получали из него Δ^5-17,17-этилендиокси-4,4-диметиландростенон-3 (IX) и далее Δ^5-17,17-этилендиокси-4,4-диметиландростенол-3β (X). Обработка X к-той давала Δ^5-4,4-диметиландростенол-3β-он-17 (XI). Прегненолон (XII) превращали в Δ^5-20,20-этилендиоксипрегненол-3β (XIII) и затем окисляли по Оппенауэру в Δ^4-20,20-этилендиоксипрегненон-3 (XIV). Диметилирование XIV давало Δ^5-20,20-этилендиокси-4,4-диметилпрегненон-3 (XV), при гидролизе образующий Δ^5-4,4-диметилпрегнендион-3,20 (XVI), который может быть восстановлен в Δ^5-4,4-диметилпрегненол-3β-он-20. В условиях, аналогичных вышеописанным, прогестерон (XVII) давал Δ^5-4,4-диметилпрегнендион-3,20 (XVIII), который превращали в Δ^5-20,20-этилендиокси-4,4-диметилпрегненон-3 (XIX), а последний восстановлением $LiAlH_4$ с последующим ацетилированием переводили в ацетат Δ^5-20,20-этилендиокси-4,4-диметилпрегненол-3β (XX). Гидролиз XX давал ацетат Δ^5-4,4-диметилпрегненол-3β-она 20 (XXI), а омыление XXI приводило к Δ^5-4.4-диметилпрегненол-3β-ону-20 (XXII). При монобромировании Δ^5-4,4-диметилхолестенона-3 (XXIII) образуется Δ^5-2α-бром-4,4-диметилхолестенон-3 (XXIV), который при дальнейшем бромировании дает дибромпроизводное (XXV). При обработке XXV коллидином (или LiCl в $HCON(CH_3)_2$) получены XXIII и $\Delta^{1,5}$-4,4-диметилхолестадиенон-3 (XXVI). Последний получен и при прямом диметилировании $\Delta^{1,4}$-холестадиенона-3 (XXVII). При отщеплении HBr от продукта бромирования IV образуется ацетат $\Delta^{1,5}$-4,4-17α-триметиландростадиенол-17β-она-3 (XXVIII). Восстановление XXVIII $LiAlH_4$ и последующее окисление привело к $\Delta^{1,5}$-4,4,17α-триметиландростадиенол-17β-ону-3 (XXIX). Аналогичным образом из II получен пропионат $\Delta^{1,5}$-4,4-диметиландростадиенол-17β-она-3 (XXX). К 1,7 *г* К в 50 *мл* *трет*-C_4H_9OH при 20°, в атмосфере N_2, прибавляют 4,96 *г* I, 5,5 *мл* CH_3J, кипятят 1,5 часа, упаривают досуха, экстрагируют эфиром и обрабатывают смесью 20 *мл* $(C_2H_5CO)_2O$ и 20 *мл* пиридина при 20°, 16 час., фильтруют в бензольном р-ре через Al_2O_3 и получают II, т. пл. 120°, $[\alpha]^{27}D$ —29° (*с* 0,376). Аналогично получают: IV, т. пл. 162—163°, $[\alpha]^{23}D$ —21° (*с* 0,297); VI, т. пл. 199—200° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{24}D$ —67° (*с* 0,410); VIII, т. пл. 191—192° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{22}D$ +19° (*с* 0,313). К 300 *мг* $LiAlH_4$ в 30 *мл* эфира приливают в течение 15 мин. р-р 300 *мг* II в 30 *мл* эфира, кипятят 30 мин., охлаждают до 0°, обрабатывают водой и разб. H_2SO_4, экстрагируют $CHCl_3$ и выделяют III, т. пл. 210—211° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{23}D$ —79° (*с* 0,207); диацетат, т. пл. 170° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —83°. Аналогично получают: V, т. пл. 218° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —118° (*с* 0,243), 3-моноацетат, т. пл. 149°, $[\alpha]^{25}D$ —89° (*с* 0,248); диацетат, образующийся при кипячении V с $(CH_3CO)_2O$ в пиридине, 6 час., т. пл. 164° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{26}D$ —71° (*с* 0,284); VII т. пл. 222—224° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{23}D$ —133° (*с* 0,29). IX, т. пл. 128—129° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{27}D$ —40° (*с* 0,741) превращают в X, т. пл. 214° (из CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ —109° (*с* 0,355). При кипячении р-ра 2,08 *г* IX в 110 *мл* спирта с 15 *мл* 8,5%-ной H_2SO_4 в течение 1 часа образуется XI, т. пл. 190—191° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{27}D$ +35° (*с* 0,29). Смесь 5 *г* XII, 50 *мл* этиленгликоля, 150 *мл* бензола и 150 *мг* *n*-$C_7H_7SO_3H$ кипятят 16 час. с водоотделителем и получают XIII, т. пл. 160—161° (из сп.), $[\alpha]^{25}D$ —45° (*с* 0,396); ацетат т. пл. 159—160°, $[\alpha]^{25}D$ —54° (*с* 0,4). 2,8 *г* XIII в 18 *мл* циклогексанона и 20 *мл* толуола обезвоживают перегонкой, прибавляют 4 *г* *трет*-бутилата Al в 10 *мл* толуола, кипятят 3 часа и выделяют XIV, т. пл. 188—190° (из CH_3OH). $[\alpha]^{26}D$ +101° (*с* 0,458). При диметилировании XIV образуется XV, т. пл. 189—191° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ —8° (*с* 0,404). К р-ру 100 *мг* XV в 10 *мл* ацетона прибавляют 100 *мг* *n*-$C_7H_7SO_3H$, через 16 час. при 20° обрабатывают и выделяют XVI, двойная т. пл. 128° и 140—141° (из эф.-пентана), $[\alpha]^{24}D$ + 64° (*с* 0,466). 10 *г* XVII обрабатывают при 20° р-ром 3,73 *г* К в 100 *мл* *трет*-C_4H_9OH в N_2, кипятят 1 час с 14 *мл* CH_3J, упаривают, экстрагируют эфиром, хроматографируют на Al_2O_3 и из смеси C_6H_6-петр. эфира получают XVIII, т. пл. 141—142°, $[\alpha]^{26}D$ + 58° (*с* 0,422). Из 4,6 *г* XVIII,

150 *мг* *п*-$C_7H_7SO_3H$ в 700 *мл* C_6H_6 и 75 *мл* этиленгликоля получают **XIX**, т. пл. 190—193°. $[\alpha]^{23}D$ —6° (*c* 1,035). При восстановлении 640 *мг* **XIX** в 20 *мл* тетрагидрофурана при помощи 400 *мг* $LiAlH_4$ в 50 *мл* тетрагидрофурана с последующим ацетилированием продукта восстановления образуется **XX**, т. пл. 171—173°, $[\alpha]^{24}D$ —50° (*c* 0.39). Обработка 180 *мг* **XX** в 20 *мл* ацетона 150 *мг* $C_7H_7SO_3H$, 16 час. при 20° дает **XXI**, т. пл. 178—180° (из CH_3OH), $[\alpha]^{23}D$ + 4° (*c* 0.356). При кипячении в течение 1 часа 570 *мг* **XXI** в 45 *мл* CH_3OH с 500 *мг* K_2CO_3 в 5 *мл* воды образуется **XXII**, т. пл. 199—202° (из ацетона). К р-ру 10,2 *г* **XXIII** в 750 *мл* эфира приливают за 5 мин. р-р 4,2 *г* Br в 20 *мл* CH_3COOH через 30 мин. выливают в воду, экстрагируют эфиром и получают **XXIV**, т. пл. 136—137° (из сп.), $[\alpha]^{21}D$ —35° (*c* 1,1). При обработке **XXIV** Zn-пылью в смеси CH_3COOH-эфир при 20° выделяют **XXIII**. Р-р 4,1 *г* **XXIV** в 150 *мл* теплой CH_3COOH обрабатывают р-ром 1,6 *г* Br в 10 *мл* CH_3COOH, через 12 час. упаривают до помутнения и при добавлении эфира получают **XXV**, т. пл. 94—96° (из сп.). Смесь 10 *г* **XXIV**, 10 *г* LiCl и 150 *мл* $HCON(CH_3)_2$ кипятят 5 час. и получают **XXVI**, т. пл. 77—78° (из сп.), $[\alpha]^{23}D$ + 53° (*c* 1,00). Метилируют 7,5 *г* **XXVII**, как описано выше после хроматографирования на Al_2O_3 выделяют **XXVI**, выход 150 *мг*. Образующееся при прибавлении к р-ру 2,55 *г* **IV** в 150 *мл* эфира 7.5 *мл* р-ра Br_2 в CH_3COOH (0.155 *г* в *мл*) 2-бромпроизводное, выход 2,7 *г*, т. пл. 136—138° (из CH_3OH) при обработке р-ром 6 *г* LiCl в 100 *мл* $HCON(CH_3)_2$ дает **XXVIII**, т. пл. 168—170°, $[\alpha]^{24}D$ + 35° (*c* 1,36). 700 *мг* **XXVIII** в 20 *мл* эфира обрабатывают эфир. р-ром 1 *г* $LiAlH_4$, окисляют продукт восстановления в течение 16 час. при 20° 1 *г* хромовой к-ты в 20 *мл* пиридина и после обработки получают **XXIX**, т. пл. 168—169°, $[\alpha]^{26}D$ + +24° (*c* 1,04). Аналогичным образом получают **XXX**, т. пл. 125°, $[\alpha]^{22}D$ + 50° (*c* 0,11). При кипячении в течение 1 часа суспензии 4,1 *г* **XXIII** и 2 *г* N-бромсукцинимида в 50 *мл* CCl_4 с р-ром 20 *мг* перекиси бензоила в CCl_4 после обработки продукта р-ции CH_3OH получают Δ^5-7-метокси-4,4-диметилхолестенон-3, т. пл. 155—156° (из сп.), $[\alpha]^{26}D$ + 80° (*c* 1.06); при обработке продукта бромирования спиртом образуется Δ^5-7-этокси-4,4-диметилхолестенон-3, т. пл. 129—130° (из петр. эф.), $[\alpha]^{26}D$ + 77° (*c* 0.83). Продукт бромирования 6,2 *г* **XXIII** 3 *г* N-бромсукцинимида в CCl_4 нагревают 0.5 часа в атмосфере N_2 с 40 *мл* коллидина и получают $\Delta^{5,7}$-4,4-диметилхолестадиенон-3, т. пл. 160° (из пропанола-2), $[\alpha]^{24}D$ —20° (*c* 1,27).

М. Бурмистрова

8112. **Бисгидроперекиси стероидов. II. Приготовление и свойства.** **Веллю, Амьяр, Мартель, Варнан** (Bishydroperoxydes stéroides. II. Préparation et propriétés. Velluz Léon, Amiard Gaston, Martel Jacques, Warnant Julien), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 7, 879—882 (франц.)

В продолжение предыдущей работы (см. сообщение I, РЖХим, 1957, 71758) описано получение 3,3-бисгидроперекисей стероидов при обработке последних р-ром H_2O_2 в *трет*-C_4H_9OH. Указанным методом получены: из тестостерона (**I**) 3,3-бисгидроперекись Δ^4-17β-оксиандростена (**II**), из 3α-ацетоксиэтиохоландиона-11,17 (**III**) — 17,17-бисгидроперекись 3α-ацетоксиэтиохоланона-11 (**IV**), из ацетата эстрона (**V**) — 17,17-бисгидроперекись $\Delta^{1,3,5}$-3α-ацетоксиэстратриена (**VI**) и из 3α-ацетоксипрегнанона-20 (**VII**) — 20,20-бисгидроперекись 3α-ацетоксипрегнана (**VIII**). При обработке 20,20-бисгидроперекиси 3α-ацетоксипрегнанона-11 (**IX**) р-ром H_2SO_4 в CH_3COOH образуется соединение (**X**) C[illegible]H[illegible]O_{10}, которому авторы в соответствии с его свойствами приписывают строение производного тетроксана. Приведены кривые ИК-спектра 20,20-бисгидроперекиси 3α-ацетоксипрегнанона-11 и 3α-ацетоксипрегнандиона-11,20. Р-р H_2O_2 в *трет*-C_4H_9OH готовят по известной методике (Milas N. A., Sussman S., J. Amer. Chem. Soc., 1936, 58, 1302). К р-ру 3 *г* **I** в 80 *мл* р-ра H_2O_2 в *трет*-C_4H_9OH прибавляют 1 каплю конц. HCl, упаривают в вакууме на холоду до объема 10 *мл*, через 12 час. концентрируют до начала кристаллизации, получают **II**, выход 20%, т. пл. ~ 180°, $[\alpha]D$ + 50 ± 2° (*c* 15; тетрагидрофуран). Из **III** аналогично получают **IV**, выход 83%, т. пл. ~ 190°, $[\alpha]D$ 0 ± 2° (*c* 0,5; тетрагидрофуран); из **V**—**VI**, выход 90%, т. пл. ~ 125°, $[\alpha]D$ + 7,5 ± 2° (*c* 1; тетрагидрофуран). 5 *г* **VII** обрабатывают аналогично, концентрируют до образования двух слоев и экстрагируют C_6H_6. Бензол удаляют в вакууме на холоду, получают сольват **VIII** с 1/3 моля C_6H_6, выход 97%, т. пл. ~ 160°, $[\alpha]D$ + 42 5 ± 2° (*c* 1; тетрагидрофуран). Растворяют 0,5 *г* **IX** в 2 *мл* 1%-ного р-ра H_2SO_4 в CH_3COOH, через 6 час. получают **X**, т. пл. 290°, $[\alpha]D$ + 90 ± 2° (*c* 0,5; хлф.). М. Бурмистрова

8113. **Стероиды и родственные вещества. VII. Синтез 17α-метилкортикостерона.** **Энгел** (Steroids and related products. VII. The synthesis of 17α-methylcorticosterone. Engel Ch. R.), Canad. J. Chem., 1957, 35, № 2, 131—140 (англ.)

Описан синтез 17α-метилкортикостерона (**I**). Ацетат **I** (**II**) в пробе на глюкокортикоидное действие (Venning E. H. с сотр., Endocrinology, 1946, 38, 79) обладает ~ 0,4 активности ацетата кортизона и вдвое активнее ацетата 17α-метил-11-дегидрокортикостерона (**III** — спирт). **III** в 73 *мл* C_6H_6 кипятят 12 час. с 18 *мл* CH_2OHCH_2OH и 44 *мг* *п*-толуолсульфокислоты (**IV**) с отделением образующейся воды. Смесь выливают на лед с р-ром $NaHCO_3$ и извлекают эфиром, получают 1,447 *г* некристаллизующейся смеси (**V**) 3,20- и 3,11-диэтандиолкеталей с 3-кеталем 17α-метилпрегнен-5-ол-21-триона-3,11,20. Из нее удалось выделить 39 *мг* в-ва с т. пл. 105° и $[\alpha^{27}D$ —0,8° (в хлф.-C_5H_5N; *c* ~10). 1,435 *г* **V** восстанавливают в 125 *мл* тетрагидрофурана (**VI**) кипячением (41 час) с 2,05 *г* $NaBH_4$ и 17,5 *мл* 2,5%-ного р-ра NaOH. Выделено 1,483 *г* аморфной смеси (**VII**) — диэтандиолкеталя 17α-метилпрегнен-5-диол-20ξ,21-диона-3,11, диэтандиолкеталя 17α-метилпрегнен-5-диол-11β,21-диона-3,20 и этандиолкеталя 17α-метилпрегнен-5-триол-11β,20ξ,21-она-3. При кипячении **VII** с H_2SO_4 в CH_3OH не происходит полного расщепления кетальных группировок. Они расщепляются при 36-часовом взаимодействии (при 20° или при нагревании) 298 *мг* **VII** с ацетоном (25 *мл*) в присутствии 32 *мг* **IV** в атмосфере CO_2. При этом 20,21-диолы дают ацетонид (**VIII**), выпадающий при добавлении воды (30 *мл* и 1 *мл* насыщ. р-ра $NaHCO_3$), получено 176 *мг* **VIII**, коричнево-желтые кристаллы, т. пл. 248—259°. Из маточных р-ров извлечением эфиром выделяется 92 *мг* неочищ. **I**, ацетилированием которого $(CH_3CO)_2O$, C_5H_5N, N_2, 17 час. при 20°) получен ацетат (**IX**), выход 100 *мг*, т. пл. 193—195,5° (из эф.-ацетона-C_6H_{14}), $[\alpha]^{29}D$ 119°. При гидролизе 25 *мг* **IX** (из маточных р-ров) 25 *мл* CH_3OH с 26 *мг* $KHCO_3$ в 0,4 *мл* воды (N_2, 5 дней, 20°) получен **I**, очищ. хроматографированием на SiO_2, мелкие кубики, т. пл. 203—205° (вымыт бзл. с этилацетатом, 1 : 1 и 1 : 2). Из **VIII** выделено 20,21-ацетонид 17α-метилпрегнен-4-триол-11β,20ξ,21-она-3 (**X**), т. пл. 279—280° (из CH_3OH), $[\alpha]^{28}D$ + 109,6° (хлф.; *c* 0,5). 115 *мг* **VIII** (т. пл. 260—280°) разлагают нагреванием (65 мин., 100°) с 5 *мл* CH_3COOH и 5 *мл* воды в атмосфере CO_2, продукт р-ции ацетилируют $(CH_3CO)_2O$, C_5H_5N, N_2, 55 мин. при 45° и 16 час. при 20°) и после хроматографирования на Al_2O_3 выделяют 10 *мг* диацетата 17α-метилпрегнен-4-диол-20ξ,21-диона-3,11 (**XI**), двойная т. пл. 188—192° и 260° (из эф.-C_6H_{14}), и 23 *мг* диацетата 17α-метилпрегнен-4-триол-11β,20ξ,

21-она-3 (XII), т. пл. 199,5—202,5°. Приведены данные ИК-спектров для **I, V, VII—XII** и кривые для ИК-спектров **IX—XI**. Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 66246. Г. Кадатский

8114. Превращение боковой цепи кортикостероидов. Элиминирование кислородных функций у C_{17} и C_{21}. Слейтс, Уэндлер (Transformations of the cortical side chain. Oxygen elimination at C_{17} and C_{21}. Slates H. L., Wendler N. L.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 5, 498—500 (англ.)

Превращение 21-ацетатов-17α,21-диокси-20-кетостероидов в 20-семикарбазоны делают возможным восстановление 21-окси- и отщепление 17α-оксигрупп. Предложен удобный метод синтеза Δ^{16}-кортикостероидов. При восстановлении 1 *г* 20-семикарбазона 3,21-диацетата прегнандион-11,20-триола-3α,17α,21 (I) 3 *г* Zn-пыли в 30 *мл* кипящей CH_3COOH с последующей обработкой продукта р-ции 3 *мл* $CH_3COCOOH$ в водн. CH_3COOH (12 час. при ~20° и 2 часа при 60°) получен 3-ацетат прегнандион-11,20-диола-3α,17α (II), выделенный хроматографией на Al_2O_3 (вымывание C_6H_6), выход 355 *мг*, т. пл. 198—203° (из эф.-петр. эф.); побочно образуется ацетат Δ^{16}-прегнендион-11,20-ола-3α (III). Свободный кетон (из I) в этих условиях не изменяется. III получен также при кипячении 16 час. 0,55 *г* 20-семикарбазона II с 0,6 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в 30 *мл* CH_3COOH в атмосфере N_2 и разложении полученного семикарбазона вышеописанным методом; выход 200 *мг* (очищен хроматографией на Al_2O_3, вымывание смесью петр. эфира, C_6H_6 и $CHCl_3$), т. пл. 167—169° (из эф.). Аналогично (кипячение 1 час) из I (1 *г*) получен диацетат Δ^{16}-прегнендион-11,20-диола-3α,21 (IV), выход 200 *мг*, т. пл. 131—132° (из ацетона-петр. эф.), а из 3,20-*бис*-семикарбазона-21-ацетата кортизона (V; 5,0 *г*) — ацетат $\Delta^{4,16}$-прегнадиентрион-3,11,20-ола-21 **(VI), выход 40—45%** (90% на невозвращенный V), т. пл. 186—187° (из ацетона-эф.). 3,20-*бис*-семикарбазон **VI** при восстановлении $LiBH_4$ (см. Wendler и др., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 3818) дал $\Delta^{4,16}$-прегнадиендион-3,20-диол-11β,21 **(VII)**, т. пл. 159—161° (из ацетона-петр. эф.). Приведены данные УФ-спектров для **III, IV, VI** и **VII**. В. Коптюг

8115. *D*-гомоперегруппировка кортикостероидов. Взаимосвязь *D*-гомопроизводных и соединений ряда прегнана, окисленных в 11 положении. Уэндлер, Тауб (*D*-homo rearrangement of cortical steroids. Interrelationship of *D*-homo derivatives from the 11-oxygenated pregnane series. Wendler N. L., Taub D.), Chemistry and Industry, 1957, № 25, 822—823 (англ.)

При обработке 21-ацетата прегнандиол-17α,21-триона-3,11,20 *трет*-бутилатом Al образуется 17β-ацетоксиметил-*D*-гомотестанол-17α-трион-3,11,17a (I), т. пл. 144—146°, 171—173°, $[\alpha]D$ +87° (хлф.), омыляющийся в 17β-оксиметил-*D*-гомотестанол-17α-трион-3,11,17a (II), т. пл. 212—215°. Бромирование I и последующее дегидробромирование дает Δ^4-17β-ацетоксиметил-*D*-гомотестенол-17α-трион-3,11,17a, т. пл. 198—200°, идентичный продукту аналогичной обработки 21-ацетата кортизона. *n*-Толуолсульфонат II при обработке р-ром KOH в CH_3OH превращается в 17-метиленоксид *D*-гомотестантрион-3,11,17a (III), т. пл. 264—268°. Обработка III 15%-ным р-ром HBr в CH_3COOH при 15° дает бромгидрин, т. пл. 225—230°, который дебромируется при гидрировании в присутствии $Pd/CaCO_3$, образуя 17β-метил-*D*-гомотестанол-17α-трион-3,11,17a, т. пл. 220—224°, идентичный с продуктом окисления при помощи N-сукцинимида 17β-метил-*D*-гомотестандиол-3α,17α-диона-11,17a, т. пл. 177—178°. М. Б.

8116. Составные части коры надпочечников и родственные вещества. Сообщение 94. Два изомерных лактона из ацетата 5β-андростанол-3α-диона-11,17. Лардон, Шмидлин, Ветштейн, Рейхштейн (Zwei isomere Lactone aus α-Acetoxy-5β-androstan-dion-(11,17). Bestandteile der Nebennierenrinde und verwandte Stoffe, 94. Mitteilung. Lardon A., Schmidlin J., Wettstein A., Reichstein T.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 3, 662—665 (нем.)

Показано, что при действии $C_6H_5CO_3H$ в р-ре $CHCl_3$-CH_3COOH или CH_3CO_3H в р-ре CH_3COOH в присутствии *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ на ацетат 5β-андростанол-3α-диона-11,17 (I) образуются два изомерных лактона: 3-ацетат (17→13) лактона 3α,13α-диокси-11-кето-13,17-*секо*-5β-андростанкарбоновой-17 к-ты (II) и 3-ацетат (17→16) лактона 3α,16-диокси-11-кето-16,17-*секо*-5β-андростанкарбоновой-17 к-ты (III). При хроматографировании смеси II и III на Al_2O_3 оба лактона постепенно превращаются в к-ты. Так, II дает 3-ацетат 3α-окси-11-кето-13,17-*секо*-5β-Δ^{12}-андростенкарбоновой-17 к-ты (3α-ол-**IV**). При кратковременном стоянии II с избытком метанольного р-ра NaOH образуется сначала 3-ацетат **IV**, который затем омыляется в к-ту **IV**. Смесь 1,7 *г* **I**, 40 *мл* CH_3COOH, 3,5 *г* $C_6H_5CO_3H$, 50 *мл* $CHCl_3$ и 100 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ оставляют на 2 дня при 35° в темноте. После обычной обработки получают 1,85 *г* продукта, из которого дробной кристаллизацией из смеси эфир-ацетон выделено 670 *мг* **II**, т. пл. 165—180°, и 470 *мг* **III**, т. пл. 170—190°. После многократной кристаллизации из смеси эфир-ацетон II имел т. пл. 179—182°, $[\alpha]^{25}D$ + 12,3 ± 2° (*c* 1,15; хлф.), а III имел т. пл. 213—217°, $[\alpha]^{26}D$ + 55,0 ± 4° (*c* 0,490; хлф.). К р-ру 347 *мг* I, 19 *мг* *n*-CH_3—$C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$ в 2,1 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют 2,94 *мл* 1,70 *M* р-ра CH_3CO_3H в CH_3COOH и оставляют в темноте на 66 час. при 20°. После обычной обработки получают смесь продуктов, из которой с помощью хроматографии на бумаге выделяют 207 *мг* **II**. Смесь 133 *мг* неочищ. III, 12 *мг* NaOH и 4,5 *мл* CH_3OH кипятят 1 час. После обычной обработки получают 60 *мг* оксилактона (V) с двойной т. пл. 205—207° и 215—218°. При ацетилировании V (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 16 час., 20°) получается III. Смесь 275 *мг* II, 35 *мг* Na и 10 *мл* CH_3OH кипятят 1 час и после обработки получают 228 *мг* **IV**, т. пл. 178—180°, $[\alpha]^{25}D$ —31,6 ± 3° (*c* 0,758; хлф.). Р-р 100 *мг* II в C_6H_6 оставляют на 4 часа в колонке с 5 *г* Al_2O_3. При вымывании смесью CH_3OH-CH_3COOH (9 : 1) выделяют 98 *мг* 3α-ацетата **IV (IVa)** в виде аморфного в-ва. Смесь 110 *мг* **II**. 20 *мг* Na, 2,5 *мл* CH_3OH и 1 *мл* воды оставляют на 10 мин. при 20°, получают 106 *мг* **IVa**. При ацетилировании **IV** (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 16 час., 20°) получен 3α-ацетат **IV**. 530 *мг* смеси **I, II** и **III** оставляют в колонке над 15 *г* Al_2O_3 на 2 дня при 20°. Затем из фракций C_6H_6-эфир и $CHCl_3$ получают 184 *мг* **I**, из фракций CH_3OH-CH_3COOH (9 : 1) получено 310 *мг* сырого продукта, из которого выделено 80 *мг* **III** и 200 *мг* **IVa**. Сообщение 93 см. РЖХим, 1956, 39686. С. Ананченко

8117. Изучение стероидов содержащихся в японских растениях. XV. Метагенин — новый стероидный сапогенин, изолированный из *Metanarthecium luteo-viride* Maxim. (1). Такэда, Оканиси, Хамамото, Симаока, Маэдзоно (邦産植物ステリン成分の研究. 第15報. ノギランより得たる新ステロイドサポゲニン[メタゲニン]に就いて.その1.武田健一, 岡

西岡人, 浜元要, 島岡有昌, 前園憲英). 薬學雑誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, 77, № 2, 175—177 (японск.; рез. англ.)

Из *Metanarthecium luteo-viride* Maxim. выделен новый стероидный сапогенин $C_{27}H_{44}O_5$, названный метагонином (I). На основании данных ИК-спектра триацетата I показано присутствие в I боковой цепочки изо-типа и наличие OH в положениях 2 и 3. Последнее подтверждено способностью I давать ацетонид и также окислением I CrO_3 при 20° в монокетодикарбоновую к-ту (II). По данным ИК-спектра диметилового эфира II можно считать, что CO-группа находится в положении 6,7 или 11. 520 *г* корней и стеблей *Metanarthecium luteo-viride* Maxim. кипятят 2 дня с 3 *л* CH_3OH, удаляют CH_3OH в вакууме, экстрагируют эфиром, промывают 5%-ной HCl, добавляют 50%-ный спирт и кипятят 3 часа. Спирт отгоняют, остаток хроматографируют на Al_2O_3 и получают 0,6 *г* I (фракция CH_3OH-$CHCl_3$, 1 : 4), т. пл. 273—274°, $[\alpha]^{17}D$ —82° ($CHCl_3$-CH_3OH, 1 : 1). Из 500 *г* цветов этого же растения выделено аналогичным образом 1 *г* (0,2%) I.

Ацетилированием I (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 20°, 2 дня) получают триацетат, т. пл. 250—252°, $[\alpha]^{20}D$ —77,5° (хлф.). Смесь 0,3 *г* I, 30 *мг* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и 50 *мл* ацетона кипятят 6 час., получают 0,3 *г* ацетонида I, т. пл. 213—215°, $[\alpha]^{26}D$ —85,7° (хлф.). Смесь 1 *г* I, 120 *мл* CH_3COOH и 2 *г* CrO_3 оставляют при 20° на 30 мин. и получают 0,8 *г* II, т. пл. 218° (разл.), $[\alpha]^{26}D$ 14,4° (хлф.); диметиловый эфир II (CH_2N_2, эф, 12 час., 20°), т. пл. 106—111°, $[\alpha]^{25}D$ —7,9° (хлф.).

С. Ананченко

8118. **Перспективы развития химии буфогенина. Йонетани, Такэмото** (Bufogenin 化學の展望. 米谷晃一, 竹本常松), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, **12**, № 6, 67—76 (японск.)

Обзор. Библ. 48 назв.

8119. **Гептаацетат ангидроуабаина. Зиверт** (Angydro-ouabain-heptacetat. Siewert G.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 9, 198 (нем.)

Чеше и Снатцке (РЖХимБх, 1957, 26493) показана возможность образования ортоформиата уабаина (g-строфантина). Поэтому вероятно, что гептаацетату уабаина (Arnaud M., C. r. Acad. sci., 1888, **106**, 1011) надо приписать строение ортоацетата.

Г. Сегаль

8120. **Алкалоид из *Stephania japonica* Miers. Протостефанин. Такэда** (Alkaloid of *Stephania japonica* Miers on protostephanine(12). Takeda Kyoji), Bull. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, **20**, № 4, 165—173 (англ.)

Протостефанин $C_{16}H_{12}(OCH_3)_4(NCH_3)$ (I), оптически неактивен. Продукт первой стадии гофманского расщепления — метилметин (II) восстановлен до дигидрометина, из которого действием CH_3J получены изомерные йодметилаты: α-(III) с т. пл. 177,5—178,5° и β-(IV) с т. пл. 144—146°. Из II разделением через пикраты и последующим действием CH_3J также получено два йодметилата: α- с т. пл. 187—188° и β- с т. пл. 175—177°. Из III после Гофманского расщепления получено α-дигидробезазотистое в-во (V), $C_{20}H_{24}O_4$, т. пл. 103,5—104°. Из V после гидрирования получено тетрагидропроизводное (VI), т. пл. 59—60°. Из IV в результате Гофманского расщепления получено безазотистое β-дигидропроизводное, т. пл. 58—60°, которое при гидрировании также превращается в VI, отсюда следует, что образование двух изомерных метинов на 1-й стадии Гофманского расщепления является результатом разрыва азотсодержащего цикла в двух разных точках. При озонолизе V получен дифенилмоноальдегид (VII), т. пл. 107—108°; оксим, т. пл. 169—171°. При озонолизе безазотистого в-ва, полученного при Гофманском расщеплении бромпротостефанина, выделен бромдифенилдиальдегид (VIII) (РЖХим, 1956, 75064). Наличие в продуктах Гофманского расщепления I производных дифенила VII и VIII, наряду с отсутствием в-в типа морфола, указывает на вероятность дифенильного строения, вместо предполагавшегося ранее строения типа морфина. Состав тетраметоксидифенила отличается от состава I на —CH_2—CH_2—(NCH_3)—CH_2—CH_2—. Местом присоединения указанной цепочки должны быть C_{11} и C_{14}, на основании выделения VIII и получения при окислении I метагемипиновой к-ты. Полученные данные позволили авторам предложить ф-лу строения I.

М. Рабинович

8121. **Расщепление аконитина. Дасгупта, Натх** (Degradation of aconitine. Dasgupta Sharda, Nath Bhola), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 3, 204—206 (англ.)

При окислении аконитина (I) как действием CrO_3 в ацетоне (15°, 10 дней), так и кипячением с Al(*трет*-C_4H_9O)$_3$ в циклогексаноне + толуол (6 час.), образуется аконитинон (II). Кипячением р-ра II в CH_3OH (1 час) получен аконитолин (III); по спектральным данным III является α,β-ненасыщ. кетоном. Образующийся при нагревании I (203—205°/2 *мм*, 1 час) пироаконитин (IV), судя по ИК-спектру, содержит не эпоксидную группу, а новую этиленовую связь и при гидрировании с PtO_2 в спирте + 1 капля HCl (к-ты) поглощает 4,6 моля H_2, образуя в-во $C_{32}H_{53}O_9N$, т. пл. 162 (из сп.). При более высокой т-ре (250—260°/2 *мм*) из I получены к-та $C_7H_6O_2$ (V), т. пл. 122—124°, и смолистое в-во (VI), т. пл. 108—110°. Приведены данные УФ-спектров III, V, VI и ИК-спектров III, IV, V, VI.

Л. Шахновский

8122. **Аконитовые алкалоиды. Сообщение VII. Строение аконитина и дельфинина. Шнейдер** (Die Strukturen des Acontins und Delphinins. Aconitum-Alkaloide. VII. Mitteilung. Schneider Woldemar), Arch. Pharmazie, 1956, **289/61**, № 12, 703—704 (нем.)

На основании обсуждения литературных данных о строении алкалоидов аконитина (I) и атизина и результатов рентгеноструктурного анализа ликоктонина предложены ф-лы строения I и дельфинина (II).

I R=CH_3, R′=OCH_3, R″=R‴=H;
II R=C_2H_5, R′=R″=OH, R‴=OCH_3

Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 48101.

Т. Платонова

8123. **Алкалоиды группы вератрина. VII. Смешанные сложные эфиры верацевина. Вейделек, Мацек, Трчка** (Veratrum-Alkaloide. VII. Gemischte Veracevinester. Vjedelek Z. J., Macek K., Trčka V.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 3, 816—824 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 44684.

8124. Алкалоиды спорыньи. VI. К получению гидразида DL-изолизериновой кислоты. Семонский, Черный, Зикан (Mutterkornalkaloide VI. Beitrag zur Darstellung von DL-Isolysergsäurehydrazid. Semonský M., Černy A., Zikán V.), Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 3, 1062—1063 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 44697.

8125. Об алкалоидах из калебасс. Сообщение 23. С-алкалоид-Т (метиловый эфир сарпагина, лохнерин). Арнольд, Филипсборн, Шмид, Каррер (Über C-Alkaloid T (Sarpaginmethyläther, Lochnerin (?)). 23. Mitteilung über Calebassen-Alkaloide. Arnold W., Philipsborn W. von, Schmid H., Karrer P.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 3, 705—716 (нем.)

Из бразильских калебасс (БК) выделен С-алкалоид-Т (I), идентичный О-метилсарпагину и алкалоиду С (РЖХим, 1957, 68992). **I**, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, имеет OCH_3 и первичную ОН-группу и не имеет N-CH_3-группы. **I** при озонировании дает CH_3CHO и HCOH, имеет группу $C \cdot CH_3$, которая не соединена с CH_2-группой. При каталитич. гидрировании выделяют дигидропроизводное **I** (**II**), которое содержит 1 С—CH_3-группу и при озонировании не дает ни CH_3CHO, ни HCOH. Первичная ОН-группа может быть ацетилирована и тозилирована, давая моноацетильное производное (**III**) и тозиловый эфир **I** (**IV**). Его восстанавливают $LiAlH_4$, получают дезокси-**I** (**V**), содержит 2 С—CH_3-группы. Также получен N(а) О-диацетат **I**. Третичный N(б) **I** принадлежит двум кольцам. Вышеупомянутые данные и приведенные УФ и ИК-спектры приводят к выводу, что **I** является смесью в-ва с этилиденовой и в-ва с винильной группой. Разделение этих изомеров не произведено. Предложена возможная структурная ф-ла **I**. 183 *г* БК обрабатывают как описано (Helv. chim. acta, 1952, **35**, 1864). Получены водно-метанольные и метанолуксуснокислые извлечения. Выделяют нерастворимые в ацетоне рейнекаты, из которых получают хлориды, последние делят хроматографией на целлюлозном порошке. Выделяют 1,3 *г* **I** т. пл. 202,5—203,5° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{25}D$ + + 72° (*с* 0,624; сп.), $[\alpha]^{24}D$ + 52° (*с* 0,385; C_5H_5N), т. кип. 220—250° (в бане)/0,01 *мм*. 3,074 *мг* **I** в 5 *мл* 50%-ной CH_3COOH с 29,7 *мг* PtO_2 при 20,5° 10 час. поглощает 5,2 моля H_2. Пикрат **I**, т. пл. 177—179°, после затвердевания вновь т. пл. 243—245° (разл.; из эф. метил-*н*-пропилкетона). Йодметилат **I**, т. пл. 235—238° (из ацетона). 117 *мг* **I** с 1 *мл* C_5H_5N и 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в эвакуированной, запаянной трубке оставляют на 4 дня при 37°; выход **III** 38 *мг*, т. пл. 243° (из CH_2Cl_2-эф.), $[\alpha]^{24}D$ —5,6° (*с* 0,358; C_5H_5N). Из маточного р-ра можно выделить еще 31 *мг* **III**. Йодметилат **III**, т. пл. 240—243° (разл.; из CH_3OH-ацетон-эф.). Йодметилат O-N-диацетилпроизводного **I**, т. пл. 232—234° (из CH_3OH-ацетон-эф.). Из 64,3 *мг* **I** получают 88 *мг* **IV**, т. пл. 153—154° (из CH_3OH). 88 *мг* **IV** в 4 *мл* тетрагидрофурана (**VI**) прибавляют при перемешивании к р-ру 330 *мг* $LiAlH_4$ в 10 *мл* **VI**, кипятят 5 час., оставляют на ∼ 12 час., получают 87 *мг* маслообразного в-ва, р-р его в C_6H_7-$CHCl_3$ (1 : 1) пропускают через Al_2O_3, после вымывания C_7H_8-$CHCl_3$ и $CHCl_3$ получают 29 *мг* **V**, т. пл. 248—250° (из CH_2Cl_2). 2,906 *мг* **I** в 4 *мл* спирта с 40 *мг* PtO_2 (21°) поглощает за 2 часа 0,222 *мл* H_2; **II**, т. пл. 291—293° (из CH_3OH), $[\alpha]^{24}D$ +52° (*с* 0,1072; C_5H_5N); О-ацетат, т. пл. 227—230° (из C_6H_6-петр. эф.). Сообщение 22 см. РЖХим, 1957, 54513.

К. Уткина-Любовцева

8126. Химия акуамицина. Агхорамуртхи, Робинсон (The chemitsry of akuammicine. Aghoramurthy K., Robinson R.), Tetrahedron, 1957, **1**, № 1/2, 172—173 (англ.)

Акуаммицин ($C_{20}H_{20}O_2N_2$) (**I**), сильное основание, pK_a 7,45, содержит группы CCH_3 и OCH_3, при каталитич. гидрировании дает дигидропроизводное, имеющее УФ-спектр, аналогичный спектру **I** и указывающий на принадлежность к производным индолина. ИК-спектр указывает на *о*-дизамещ. бензольное кольцо, NH-группу и имеет полосу при 6,03 А, соответствующую группе $C_6H_4NHC(=CCO_2CH_3)C<$. **I** восстанавливается $LiAlH_4$ в жестких условиях с образованием основания $C_{19}H_{22}N_2$ (**II**), имеющего типичный индолиновый УФ-спектр; с реактивом Эрлиха дает оранжево-желтую окраску, характерную для вторичного ароматич. амина. **II** не имеет $O \cdot CH_3$-группы, имеет $C \cdot CH_3$-группу. При действии на **I** КОН в CH_3OH метоксил удаляется и образуется аминокислота. При кислотном гидролизе получают основание $C_{18}H_{20}N_2$, которое легко окисляется на воздухе, легкое отщепление CO_2 и CH_3 от **I** объясняется наличием группировки $RNHC{=}C{\cdot}COOCH_3$. Все вышеописанное по аналогии с другими алкалоидами приводит к предположительной ф-ле **I**. При перегонке **I** с Zn-пылью получают β-этилпиридин и простое, но неидентифицированное индольное производное. Расщепление при нагревании с Se дает скатол, β-этилиндол и новое основание $C_{16}H_{12}N_2$—акуаммицирин (**III**). Последний синтезирован по Фишеру из 7-гидразино-4-метил-хинолина и циклогексанона, продукт р-ции дегидрируют до **III**. Линейный изомер **III** получают из 7-гидразино-4-метил-2-хинолона и циклогексанона после обработки продукта р-ции $POCl_3$, каталитич. дегалоидирования со скелетным Ni и КОН в спирте и дегидрирования Pd/C ∼ 100°. К. У.

8127. Алкалоиды *Amarillidaceae*. IX. О строении галантина. Фейлс, Уайлдман (Alkaloides of the *Amaryllidaceae*. IX. On the structure of galanthine. Fales H. M., Wildman W. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 16, 4151—4153 (англ.)

Подтверждены выводы (РЖХим, 1954, 10606) о строении галантина (**Iа**); определены положения двойной связи и алифатич. ОН-группы в **Iа** при изучении УФ-спектров **Iа**, его перхлората, дигидрогалантина (**II**) и перхлората О-ацетилдигидрогалантина (**III**). При нагревании **I** в вакууме выше т-ры плавления происходит ароматизация кольца «С» с образованием в-ва (**IV**), идентичного с продуктом, полученным при подобной обработке метилпсевдоликорина (**Iб**). Окислением **Iа** SeO_2 получено четвертичное основание (**V**),

I а R=CH; II б R=H

$C_{18}H_{18}O_3N{+}OH^-$, содержит $3OCH_3$, охарактеризовано в виде солей. На основании изучения УФ-спектров солей **V**, авторы приходят к заключению, что алифатич. CH_3O-группа в **Iа** находится при $C_{(2)}$. Р-р 0,738 *г* **Iа** в 15 *мл* CH_3COOH с 0,15 *г* Pt (из PtO_2) поглощает более 1 моля H_2, получен **II**, выход 0,669 *г*, т. пл. <60° (вероятно, гидрат), т. пл. 146—148° (возгонка при 150°/5 μ и кристаллизация из этилацетата), $[\alpha]^{25}D$ —57°, $[\alpha]^{25}_{436}$ —140° (*с* 0,04; сп.); пикрат, т. пл. 182—190° (разл.; из сп.). 0,229 *г* **Iа**, 5 капель 70%-ной $HClO_4$,

при восстановлении, проведенном как выше, получен III, выход 0,192 *г*, т. пл. 250—269° (разл.; из воды). Р-р 0,08 *г* **Ia** в спирте с 0,075 *г* SeO_2 кипятили 2 часа, получен хлорид **V**, т. пл. 234—240° (разл.), нитрат, т. пл. 240—255° (разл.; из воды), перхлорат, т. пл. 300—302° (разл.; из диметилформамида). 12 *мг* **Ia** нагревали при 280°/3 *мм;* всю твердую массу растворили в C_6H_6 и хроматографировали на Al_2O_3, откуда выделено 2—3 *мг* в-ва по ИК-спектру идентичного с синтетич. IV. Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 77194.

Л. Шахновский

8128. **Исправление к статье: Бойт, Эмке. Об алкалоидах** *Amerillidaceae*. **Сообщение X. Алкалоиды некоторых садовых форм.** Berichtigung. **Boit H. G., Ehmke H.** Chem. Ber. 1956, 89, № 1, 163—167 (нем.)

К РЖХим, 1956, 54585. В статье и реферате, 8 строка сверху указано: «0,30 *г* галантина, 0,14 *г* гемантина». Следует читать «0,30 *г* галантина, 0,20 *г* плувина, 0,14 *г* гемантина».

В. Ш.

8129. **Об алкалоидах** *Amaryllidaceae*. **Сообщение XVII. Алкалоиды некоторых садовых сортов** *Narcissus jonquilla, N. triandrus* **и** *N. cyclamineus*. **Бойт, Штендер, Бейтнер** (XVII. Mitteilung. Über Amaryllidaceen-Alkaloide. Die Alkaloide einiger Gartensorten von *Narcissus jonquilla, N. triandrus* und *N. cyclamineus.* Boit Hans-G., Stender Wolfgang, Beitner Anita), Chem. Ber., 1957, **90**, № 5, 725—728 (нем.)

Из садовых сортов растений *Narcissus jonquilla, N. triandrus, N. cyclamineus* выделены галантамин, галантин, гемантамин, гиппеастрин, гомоликорин, ликоренин, ликорин, нарциссидин, плувиин, тацеттин, гемантидин, ликорамин. Из *N. jonquilla* выделен новый алкалоид — одулин, $C_{17}H_{19}O_4N$, т. пл. 168° (из ацетона), $[\alpha]^{25}D$ +239° (*с* 0,35; хлф.); содержит группы NCH_3, CH_2O_2, OH (2,81 μ). Пикрат, т. пл. 221° (разл.; из водн. сп.). Приведены таблицы содержания суммы оснований и отдельных алкалоидов в исследованных растениях. Сообщение XVI см. РЖХим, 1958, 1442.

Т. Платонова

8130. **Строение феантарина. Бруххаузен, Сантос, Кнабе, Сантос** (Die Konstitution des Phaeantharins. Bruchhausen Friedrich v., Santos Alfredo C., Knabe Joachim, Santos Gertrudes A.), Arch. Pharmazie, 1957, **290/62**, № 5, 232—250 (нем.)

Установлено строение феантарина (I) (Santos A. C., Arch. Pharm., 1951, **284**, 360). УФ-спектр хлорида I сходен с таковым йодметилата папаверина (II). После гидрирования I в присутствии PtO_2 в CH_3COOH получено третичное основание (III), УФ-спектр которого сходен со спектром метилового эфира бербамина. В ИК-спектре хлорида I имеется полоса поглощения 1563 $см^{-1}$, что указывает на наличие в молекуле группировки изохинолина или изохинолиниума. Сравнительное кондуктометрич. титрование солей I и модельных в-в (II) и метиловый эфир дийодметилата оксиакантина) показало, что оба азотсодержащие кольца I являются ядрами N-метилизохинолиниума. Йодид I после предварительного восстановления амальгамированной смесью Zn-Cd в третичное основание (IV) расщеплен Na в жидком NH_3. При этом были получены *d,l*-N-метилкоклаурин (V) и в-во (VI), идентичное метиловому эфиру *d,l*-армепавина, что следует из результатов расщепления **VI**. После метилирования **V** CH_2N_2 и расщепления по Гофману было получено десоснование **VII**. При расщеплении **VI** также было получено **VII**. На основании данных исследования авторами была предложена ф-ла **I**. **I** обладает курареподобным действием. Хлораурат I, т. пл. 145—149° (из сп.); хлороплатинат, т. пл. > 300°; пикрат, т. пл. 124—130°; перхлорат, т. пл. 180—184° (из сп.): йодид, т. пл. 203—207° (из сп.); нитрат, т. пл. 185° (из CH_3OH). 347,1 *мг* хлорида I в CH_3COOH гидрировали 15 час. с Pt из 150 *мг* PtO_2, получено **III**. Суспензия 100 *мг* хлоргидрата I в эфире, 100 *мг* $LiAlH_4$, кипение при перемешивании 2 часа. Обработку реакционной массы смеси вели в атмосфере N_2. Получено в-во с т. пл. 115° (из сп.). К р-ру 1,5 *г* хлорида **I** прибавлен р-р KJ. Полученный йодид I растворен в смеси воды, CH_3COOH и 2 н. H_2SO_4 (по 20 *мл*) и восстановлен амальгамированной смесью Zn/Cd (Awe W., Unger H., Ber., 1938, **70**, 475). Получено 1,25 *г* **IV**. К р-ру 1,25 *г* **IV** в 15 *мл* сухого толуола и 350 *мл* жидкого NH_3 при перемешивании небольшими порциями прибавлено 400 *мг* Na. Из фенольной фракции получено 390 *мг* **V**, т. пл. 163—164°.

К основанию из нефенольной фракции (0.5 *г*) в 8 *мл* CH_3OH и 2 *мм* ацетона прибавлен 1 *мл* CH_3J, кипячение 90 мин. Продукт р-ции расщеплен по Гофману, получено десоснование (**VII**), выход 220 *мг*, т. пл. 87° (из петр. эф.). Р-р 420 *мг* **VII** в небольшом избытке 0,1 *М* H_2SO_4 и двойном кол-ве воды насыщали O_3 при 0°. Неосновное в-во извлечено эфиром из кислого р-ра в процессе озонирования и после окончания процесса, остаток окислен $KMnO_4$, получена анисовая к-та. Кислый р-р восстановлен H_2 в присутствии $Pd/BaSO_4$, подщелочен 50%-ным KOH извлечен жиром, получен 2-диметиламиноэтил-4,5-диметоксибензальдегид (**VIII**); йодметилат, т. пл. 207°. Йодметилат **VIII** кипятили с 5%-ным NaOH. Получен 2-винил-4,5-диметоксибензиловый спирт, т. пл. 64—65°.

Т. Платонова

8131. **Строение нуфаридина, алкалоида из** *Nupher japonicum*. **Котакэ, Кусумото, Охара** (Die Konstitution des Nupharidins, eines Alkaloids aus *Nupher japonicum*. Kotake Munio, Kusumoto Shiro, Ohara Takashi), Liebigs Ann. Chem., 1957, **606**, № 1-3, 148—152 (нем.)

Установлено строение нуфаридина (I), $C_{15}H_{23}O_2N$ (Kotake и др., Proc. Imp. Acad., 1943, **19**, 490), **I** является N-оксидом и при восстановлении превращается в дезоксинуфаридин (**II**). При дегидрировании **II** было получено в-во $C_{15}H_{19}ON$ (**III**), которое окислено до пиридиндикарбоновой-2,5 к-ты. Десоснование (**IV**), полученное из йодметилата **II** при гофманском распаде, подвергали окислению O_3; выделенный 3-формилфуран (**V**) далее окисляли H_2O_2 в фуранкарбоновую-3 к-ту (**VI**). Дигидро-**IV** расщепляли по Гофману, продукт р-ции (**VII**) окисляли сначала O_3, затем H_2O_2; выделена α-метиладипиновая к-та. На основании полученных данных предложена ф-ла **I**. 3 *г* **II**, 250 *мг* Pd-черни нагревали 2 часа 280—300°. Получено 2 *г* **III**, т. кип. 103—106°/0,006 *мм*; хлороплатинат, т. разл. 160—165°. 1 *г* хлоргидрата **II** нагревали на водяной бане с 30 *мл* 50%-ной HNO_3. После прекращения выделения NO_2 охлаждали и прибавляли 2 *г* CrO_3. Через 20 час. выделен хлоргидрат нуфаридиновой к-ты (**VIII** — к-та), т. пл. 225—226° (из смеси CH_3OH-ацетона). **VIII**, $C_{12}H_{21}O_2N$, т. пл. 181—183°. Р-р 2 *г* **IV** в этилацетате насыщали O_3 при —60—(—70°), удаляли р-ритель в N_2 при т-ре < 20°. Получен 2,4-динитрофенилгидразон **V**, т. пл. 232—237°. **V** 1 час встряхивали с AgO_2, получена **VI**, т. пл. 122—123°.

Т. Платонова

8132. Олефиновая связь в гельземине. Марион, Сарджант (The olefinic bond in gelsemine. Marion Léo, Sargeant K.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 4, 301—304 (англ.)

Олефиновая двойная связь в гельземине (I) находится в винильной группе. Ядерный магнитно-резонансный спектр дигидрогельземина (II) имеет тройной пик, отсутствующий в спектре I. Окисление II CrO_3 приводит к образованию уксусной и пропионовой к-т, последняя указывает на наличие C_2H_5-группы во II. Окислением N(*a*)-метилгельземина (III) $NaJO_4$ в присутствии OsO_4 получено в-во $C_{20}H_{22}O_3N_2$ (IV). Альдегидная природа IV доказана двумя путями: превращением IV в оксим (V), а затем в нитрил (VI); восстановлением IV по Кижнеру-Вольфу получено в-во $C_{20}H_{24}O_2N_2$ (VII) содержащее C—CH_3-группу. Сравнение величин p*K*(*a*) полученных в-в указывает на расположение винильной группы близко к основному N(*б*). Р-р 2 *г* III в 50 *мл* диоксана и 15 *мл* воды перемешивают 30 мин. с 50 *мг* OsO_4, затем за 30 мин. добавляют 2,65 *г* $NaJO_4$, перемешивают 1,5 часа и добавляют 100 *мл* воды, экстрагируют $CHCl_3$, получают IV, выход 1,3 *г*, т. пл. 192—194° (из ацетона-*н*-гексана), [α] *D* — 16,3±1,4 (*с* 2,09). Из 250 *мг* IV получено 224 *мг* V, т. пл. 267—268° (из метанола). Р-р 500 *мг* V в 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,5 *мл* пиридина выдерживают 18 час. при 100°. Хроматографируют на Al_2O_3 из C_6H_6 и вымывают ацетоном с *н*-гексаном, получают VI, выход 134 *мг*, т. пл. 240—241°, [α] *D* —41,0±0,5° (*с* 2,5). Из 500 *мг* IV получено 124 *мг* VII, т. пл. 173—175° (из ацетона), [α] *D* + 12,1±1,0° (*с* 2,06). Л. Шахновский

8133. Открытие и выделение алкалоида генцианина из японских растений ***Gentianaceae.*** **Сибата, Фудзита, Игэта** (邦產リンドウ科植物生藥中のアルカロイド Gentianine の分布. 柴田承二, 藤田路一, 井下田浩), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1957, **77**, № 1, 116—118 (японск.; рез. англ.)

Алкалоид генцианин выделен из японских растений *Gentianaceae:* корней *Gentiana axillariflora* Lev. et Vnt., корней *G. scabra* Bunge и из всего растения *Swertia japonica* Makino с выходами 0,15, 0,05 и 0,76% соответственно. Хроматографией на бумаге установлено присутствие генцианина в 9 из 14 разновидностей гербариевых образцов растений этого семейства: *Fauria crista — galli* Mak., *Gentiana sikokiana* Maxim., *G. scabra* Bg. вид *Buergeri* Maxim., *G. algida* Pall. var. *sibirica* Kusn., *Helenia corniculata* (L.) Cornaz., *Limnanthemum indicum* Thw., *Swertia tetrapetala* Pall., *G. tosaensis Mak., G. pseudochinensis* Hara. Г. Челпанова

8134. Хроматография алкалоидов на бумаге. VII. Разделение алкалоидов с помощью электрофореза на бумаге и противоточного распределения. Брёйнигер, Хонерйегер (Papierchromatographie der Alkaloide. VII. Unter Berücksichtigung der Veröffentlichungen über Alkaloidtrennungen durch Papierelektrophorese sowie Gegenstromverteilung. Bräuniger H., Honerjäger L.), Pharmazie, 1957, **12**, № 5, 271—282 (нем.)

Библ. 99 назв. Сообщение VI см. РЖХим, 1958, 1453. В. Ш.

8135. Исследования в области каротиноидных пигментов. II. Строение капсантина и капсорубина. Чолноки, Сабо, Сабольч (Untersuchungen über die Carotinoidfarbstoffe. II. Die Struktur des Capsanthins und des Capsorubins. Cholnoky László, Szabó Dezsö, Szabolcs Jozsef), Liebigs. Ann. Chem., 1957, **606**, № 1-3, 194—208 (нем.)

На основании результатов анализов образцов капсантина (КТ) и капсорубина (КР), высушенных при 120°/0,1 *мм*, и их эфиров, а также гидрирования этих в-в, установлены уточненные брутто-формулы: для КТ $C_{40}H_{56}O_3$, для КР $C_{40}H_{56}O_4$. В молекулах КТ и КР содержится по 11 двойных связей, из них в КТ одна, в КР две изолированы. По-видимому, КТ содержит лишь 1 $(CH_3)_2C$-группу. КТ образует при окислении $KMnO_4$ 0,6 моля 1,1-диметилянтарной к-ты (I), а при окислении после озонирования — 0,6 моля ацетона. Для КТ установлено строение открытого конца молекулы $=CHCOCH(CH_3)CH_2CHOHC(—)=C(CH_3)_2$. Для КР, вероятно, такое же строение обоих концов молекулы, хотя при окислении КР не образуется I. Взаимодействием КТ или КР с хлорангидридами к-т в пиридине (~ 20°, 2 часа, затем 50—60°, 15 мин.) с последующим хроматографированием на $CaCO_3$ из бензина + бензол получены диацетаты и другие диэфиры; приводятся соответственно ацил, т. пл. диэфира КТ, т. пл. диэфира КР в °С (из бзл. + CH_3OH): CH_3CO—, 150, 180; C_2H_5CO—, 159, 162, C_3H_7CO—, 123, 153, C_4H_9CO—, 120, 137; $C_5H_{11}CO$—, 114, 128; $C_9H_{19}CO$—, 109, 108; $C_{13}H_{27}CO$—, 98, 88; $C_{15}H_{31}CO$—, 95, 85; $C_{17}H_{35}CO$—, 92, 83. В растениях КТ образуется из зеаксантина через антераксантин, КР — из II через виолаксантин. Сообщение I см. РЖХимБх, 1956, 470. С. Давыдова

8136. Изучение генезиса каротиноидов. 22. Структура эхиненона. Гудуин (Studies in carotenogenesis. 22. The structure of echinenone. Goodwin T. W.), Biochem. J., 1956, **63**, № 3, 481—484 (англ.)

Методами Уалкейва и Цехмейстера (РЖХим, 1955, 14097; 34591) пигмент эхиненон (I), выделенный из гонад морского моллюска *Paracentrotus lividus*, идентифицирован как 4-кето-β-каротин. При действии $LiAlH_4$ I образует изокриптоксантин, выход 75—80%. Сообщение 21 см. РЖХимБх, 1957, 25386. З. Каган

8137. Изучение соединений, родственных витамину B_1. XVII. Структура N-замещенных тиокарбаматов. Йосида (Allied compounds of vitamin B_1. XVII. Structure of N-substituted thiocarbamates. Yoshida Shigeru Pharm. Bull. Japan, 1954, **2**, 249—253 (японск.)

S-фенацил-N-бензилтиокарбаматы ($C_{16}H_{15}NO_2S$) (полученные Тоддом промежуточные соединения в синтезе тиамина-тиазолона) являются N-замещ. 4-окси-тиазолидин-2-онами. N-бензил-4-окси-4-фенилтиазолидин-2-он (I) был приготовлен по методу Тодда (Sykes P., Todd A. R., J. Chem. Soc., 1951, 534—544). показано, что при нагревании реакционной смеси образуется дибензилмочевина, т. пл. 169°. 4,2 *г* 2-метил-4-амино-5-аминометилпиримидина прибавляют к р-ру 1,6 *г* NaOH в 30 *мл* CH_3OH, осадок удаляют, пропускают COS через фильтрат, получают тиокарбамат, т. пл. 154° (разл.). 2 *г* $CH_2ClCH_2—CHClCOCH_3$ прибавляют до тех пор, пока смесь станет прозрачной (выделяется тепло), получают N-(2-метил-4-амино-5-пиримидинилметил)-4-окси-4-метил-5-β- хлорэтил) — тиазолидин- 2-он (II), т. пл. 158—161°, и небольшое кол-во 1, 2, 3, 4-тетрагидро-7-метил-2-оксо-1, 3, 6, 8-тетраазанафталина, как промежуточного в-ва. 2 *г* II, 0,12 *г* NaOH и 20 *мл* спирта при нагревании (40°) дал N-(2-метил-4-амино-5-пиримидинилметил)- 3*α*- метилтетрагидрофуро-(2,3-*d*)-тиазолидин-2-он (III), т. пл. 180° (из сп.); хлоргидрат, III т. пл. 253—254° (разл.). 8,05 *г* хлоргидрата диметиламина прибавляют к р-ру 4 *г* NaOH в 50 *мл* спирта, удаляют NaCl, пропускают COS, прибавляют воду и 3 *г* $C_6H_5CH_2CH_2Br$, получают $(CH_3)_2NC(O)SCH_2CH_2C_6H_5$ (IV), т. пл. 98—99° (из эф.-петр. эф.). $(CH_3)_2NC(O)$-$SCHCOCH_3COOC_2H_5$ (V) приготовлен аналогично из $CH_3COCHBrCOOC_2H_5$ (VI) и очищен растворением в эфире, промыванием водой и осаждением петр. эфиром COS пропускают через 5 *г* $C_6H_5CH_2NH_2$ в 50 *мл* CH_3OH, прибавляют 7 *г* VI, перемешивают, добавляют

воду, получают N-бензил-4-метил-4-окси-5-карбэтокситиазолидин-2-он (VII), т. пл. 82—83°. ИК-спектры I и II не показывают поглощения, характерного для карбонильной группы, но показывают поглощение, характерное для дизамещ. амида. Это согласуется с предполагаемой структурой. IV, который не может быть циклич., показывает характерное поглощение для карбонильной группы. V дает окрашивание с $FeCl_3$, VII не дает. Сообщение XVI см. РЖХим, 1958, 4782.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 2, 1032. W. T. S.

8138. **Изучение соединений, родственных витамину B_1. XVIII. Действие алкилгалогенидов на производные N-замещенных тиазолидинтионов-2. Йосида, Асаи. XIX. Изучение производных N-замещенных тиазолидинтионов-2. Исидзука** (Vitamin B_1 關係化合物の研究. 第18報. 僵換-2-Thiazolidine誘導體に對するハロゲンアルキルの作用について. 吉田茂, 淺井素文. 第19報. N-僵換チアゾリジンチオン誘導體の研究. 石塚且), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 11, 1389—1391; 1392—1395 (японск.; рез. англ.)

XVIII. В зависимости от условий р-ции и колич. соотношений компонентов при р-ции между C_2H_5J (I) с 3-(2-метил-4-амино-5-пиримидил-метил)-3а-метилтетрагидрофуро-(2,3-d)-тиазолинтионом-2 (II), 4-окси-4-метил-5-β-оксиэтилтиазолидинтионом-2 (III) или 3-(2-метил-4-амино-5- пиримидилметил)-4-окси- 4- метил-5-β-бензоксиэтилтиазолидинтионом-2 (IV) образуются йодгидрат (V), дийодгидрат (VI) тиохромина или их бензоаты (из IV). Хроматографич. изучение реакционных смесей (хроматография на бумаге, р-ритель CH_3COOH-бутанол-вода, 1 : 4 : 5) показало, что тиохромин образуется из II через 2,7-диметил-7,9,10,11-тетрагидрофуро-2,3-d-тиахромин (образование на хроматограмме пятна с R_f 0,70—0,71 с фиолетовой флуоресценцией и слабого пятна с R_f 0,36—0,37 с желто-коричневой флуоресценцией), а из III или IV соответственно через 7-окси-7,8-дигидротиохром (на хроматограмме пятна с R_f 0,71—0,72; 0,36—0,37 и 0,49—0,50) и 7-метил-7-окси-8-β-бензоксиэтил-7,8-дигидрохромин (на хроматограмме пятна с R_f 0,71—0,72 и 0,36—0,37). Смесь 5 *г* II, 10 *г* и 30 *мл* спирта кипятят 20 час., получают VI, т. разл. 245°; $\lambda_{макс}$ 372 *мμ* (ε 18 500); VI получен также при нагревании смеси 1,5 *г* II, 2 *г* I в 10 *мл* спирта при 110—115° 6 час.; в аналогичных условиях VI образуется также из III. Смесь 1,5 *г* II, 1 *г* I и 10 *мл* спирта нагревают 6 час. при 110—115°, получают V, т. разл. 240°, $\lambda_{макс}$ 372 μ (ε 20 000); в аналогичных условиях V получается также из III. 3 *г* IV, 6 *г* I, 30 *мл* спирта кипятят 15 час., получают 1,9 *г* бензоата VI, т. разл. 255°, $\lambda_{макс}$ 372 *мμ* (ε 20 200), 1,6 *г* бензоата VI получено также при нагревании (110—115°, 5 час.) 3 *г* IV с 3 *г* I в 15 *мл* спирта. При нагревании 3 *г* IV с 1,5 *г* I в 15 *мл* спирта (110—115°, 6 час.) получен бензоат V, т. разл. 235°.

XIX. При конденсации 5 *г* бензиламина в 50 *мл* спирта с 3 *г* CS_2 и 5 *г* α-бромбензальацетона (30 мин.) образуется 3,5 *г* N-бензил-4-метил-4-окси-5-бензилидентиазолидинтиона-2 (I), т. пл. 127°. Кипячение (5 мин.) 1 *г* I в 5 *мл* спирта с 50 *мл* 10%-ного спирт. HCl дает 0,5 *г* N-бензил-4-метилен-5-бензилидентиазолидинтиона-2 (II), т. пл. 140° (из сп.). 0,5 *г* II в 5 *мл* безводн. C_6H_6 реагируют с 0,2 *г* малеинового ангидрида (кипячение 4 часа) с образованием 0,5 *г* аддукта ангидрида N-бензил-4,5,6,7-тетрагидро-7-фенилбензотиазолинтион-2-дикарбоновой-5,6 к-ты (III), т. пл. 216—217° (из бзл.). Аналогично I из 5 *г* бензиламина, 3 *г* CS_2 и 10 *г* γ-ацето-α,γ-дихлорпропана получено 3 *г* N-бензил-4-метил-5-β-хлорэтилтиотиазолона (IV), т. пл. 81° (из сп.). При действии на р-р 1 *г* IV в 5 *мл* спирта 2 *мл* 10%-ного NaOH (нагревание 5 мин.) образуется 0,5 *г* N-бензил-4-метил-5-винилтиотиазолона (V), т. пл. 95° (из сп.). V и 3-(2-метил-4-амино-5-пиримидилметил)-4-метил-5-винилтиазолинтион-2 не образует аддуктов с малеиновым ангидридом. N-бензил-4-окси-4-фенил-5-бензилидентиазолидинтион-2 (VI) получен как I, т. пл. 155°, при действии C_6H_5COCl в пиридине (~20°, 6 час.) дал N-бензил-4-бензокси-4-фенил-5-бензилидентиазолидинтион-2, т. пл. 60° (из разб. сп.). I, II, III, IV и VI характеризованы УФ- и ИК-спектрами (даны кривые). Л. Яновская

8139. **Синтез гомологов тиамина и их производных. Хирано** (ビタミン B_1 の同族體および導體の合成法. 平野弘), ビタミン, Битамин, Vitamins, 1956, 11, № 2, 235—245 (японск.; рез. англ.)

Обзор способов синтеза гомологов тиамина (витамина B_1) и их производных. Приведены прописи синтезов главнейших продуктов. Библ. 29 назв.

Л. Яновская

8140. **Выделение синтетического дифосфата тиамина. Танака** (合成 Thiamine Diphosphateの單離について. 田中照夫), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 11, 1314—1318 (японск.; рез. англ.)

Тиамин (I) с полифосфорной к-той (II) образует смесь моно-, ди- (III) и трифосфатов I. Соотношение образующихся фосфатов зависит от содержания P в II. В таблице приведены процент P, кол-во I, моно-, ди- и трифосфата в %. 38, 0, 3, 24, 34, 39; 36, 0, 1, 36, 46, 17; 34, 6, 0, 61, 31, 8. Разделением фосфатов хроматографией на бумаге и непосредственным определением I методом тиохромной фотометрии изучено расщепление III. Разработан метод выделения II, $C_{12}H_{19}O_7N_4ClSP_2 \cdot H_2O$ ионообменной хроматографией. С целью выделения III проводят синтез с 4 *г* хлоргидрата I и 10,6 *г* P_2O_5 (100°), выход фосфатов 85%, выход III 35%, т. пл. 215—216° (разл.). Приведены кривые ИК-спектров, кривые устойчивости р-ров (10 *мг/мл*) и кривые разделения тиаминфосфатов.

Г. Челпанова

8141. **Относительно S-ацилтиамина. Мацукава** (S-アシル. ビタミン B_1 について. 松川泰三), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 5, 334—341 (японск.)

Обзор. Н. Ш.

8142. **О взаимодействии рибофлавина и фенола в водном растворе. Яги, Мацуока** (水溶液における リボフラビンとフエノールとの相互關係. 八木國夫, 松岡芳隆), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1955, 25, № 5, 258 (японск.)

Кинетические исследования р-ции рибофлавина (I) с фенолом (II) в водн. р-ре показывают, что имеет место бимолекулярная р-ция. Приведены $\lambda_{макс}$ I, величины ΔF и K. Н. Швецов

8143. **Относительно синтеза фосфата витамина D_2. Исидзака, Сэки, Нисидзаки** (ビタミンD_2燐酸エステルの合成知見. 石坂晉治, 關毅, 西崎妙), 名古屋市立大學藥學部紀要, Нагоя сирицу дайгаку якугакубу киё, Bull. Nagoya Univ. Pharmac. School., 1955, № 3, 26—27 (японск.)

Из витамина D_2 (I) при действии $POCl_3$ получают дихлорангидрид фосфорнокислого эфира, омыление которого приводит к образованию фосфата I (II). К р-ру 1 моля I в 4 объёмах пиридина и $CHCl_3$ при температуре от —10 до +5° добавляют 0,5 моля $POCl_3$ в 2 объемах пиридина и $CHCl_3$, перемешивают 10 мин. и обрабатывают водой, получают II, выход ~60%, Са-соль, т. разл. 172°, $\lambda_{макс}$ 265 *мμ*. Н. Швецов

8144. **Исследования в ряду витамина D. XVI. Последовательный ряд реакций изомеризации витамина D_2. Инхоффен, Квинкерт, Хесс, Эрдман**

(Studien in der Vitamin D-Reihe XVI: Die chemische Isomerisierungs-Reihe des Vitamins D_2. Inhoffen Hans Herloff, Quinkert Gerhard, Hess Hans-Jürgen, Erdmann Hans-Martin), Chem. Ber., 1956, 89, № 10, 2273—2284 (нем.)

При действии на витамин D_2 BF_3 (I) выделены промежуточный изовитамин D_2 (II) и конечный продукт изомеризации — изотахистерин₂ (III). Оказалось возможным следить за ходом изомеризации по изменениям интенсивности УФ-спектра реакционной смеси. Однако первичный продукт изомеризации — 5,6-*транс*-витамин D_2 (IV) — выделить не удалось; смесь, имевшая $\lambda_{макс}$ 273 *mμ* (что соответствует $\lambda_{макс}$ для IV), содержала только 75% I и 25% II. Таким образом, при спектральном контроле за ходом изомеризации возможны ошибки. Найдено, что прекальциферол (V) также изомеризуется под влиянием BF_3 в III. Изомеризация I J_2 в пиридине на рассеянном свету привела к IV, при отсутствии света IV не образуется, на ярком солнечном свету выход IV сильно падает. Различное действие BF_3 и J_2 объясняется образованием в первом случае ионного комплекса, тогда как в присутствии J_2 р-ция идет по радикальному механизму. При окислении I и IV получен один и тот же кетон (VI) (миграция двойной связи в кольцо *A*). Под влиянием BF_3 IV изомеризуется через II в III. Все опыты проводились в токе чистого N_2. К р-ру 10 *г* I в C_6H_6 прибавляют 1 *мл* эфирата BF_3. Через 28 час. продукт хроматографируют на Al_2O_3. Выделяют II, т. пл. 108—110° (из ацетона), $[\alpha]D$ + 108°. *n*-Фенилазобензоат II, т. пл. 59—61° (из водн. сп.), $[\alpha]D$ +305°. Изомеризация I (140 час.) приводит к III, $[\alpha]D$ —71°; 4-метил-3,5-динитробензоат III, т. пл. 126—127,5°, $[\alpha]D$ +55,6°. 10,57 *г* *n*-фенилазобензоата I, т. пл. 157°, смешивают с р-ром 139,5 *мг* J_2 и 159 *мг* пиридина в эфире, через 40 мин. (20°, рассеянный свет) выделяют 3,3 *г* *n*-фенилазобензоата IV, т. пл. 104,5—106° (из ацетона), $[\alpha]D$ +375°. Омыление 1 *г* последнего 12%-ным метанольным р-ром KOH приводит к 634 *мг* IV, т. пл. 99—101° (из ацетона), $[\alpha]D$ +223° (бзл.). Изомеризация IV эфиратом BF_3 через 55 мин. приводит к смеси II и III, а через 20 час. к III; аналогично V через 23 часа дает III, т. кип. 195—210°/0,001 *мм*. 0,87 *г* IV окисляют (кипячение 45 мин.) изопропилатом Al в толуоле в присутствии циклогексанона. Выделяют 0,8 *г* семикарбазона VI, т. пл. 210° (из хлф.-CH_3OH), $[\alpha]D$ +24°. Приведены данные об УФ-спектрах всех полученных соединений, а также тахистерина₂ и изотахистерина₂. $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$. Сообщение XV см. РЖХим, 1957, 37769.

Г. Сегаль

8145. Новобиоцин. III. Строение новобиоцина. Хуксема, Карон, Хинман (Novobiocin. III. The structure of novobiocin. Hoeksema Herman, Caron E. Louis, Hinman Jack W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 9, 2019—2020 (англ.)

Полная структура новобиоцина (I) как 7-[4-(карбамоилокси) - тетрагидро - 3 - окси - 5 - метокси - 6,6-диметилпиран - 2 - илокси] - 4 - окси - 3 - [4 - окси-3-(3 - метил - 2 - бутенил) - бензамидо] - 8 - метилкумарина, установлена в связи с доказательством строения $(CH_3)_2CCH(OCH_3)CH(OH)CH(OH)CH(OCH_3)O$ (II) (т. пл. 65—70°), глюкозидного остатка I, выделенного из метилглюкозида (III) с $Ba(OH)_2$ (Сообщение II см. РЖХим, 1957, 23185). При окислении II CrO_3 выделен ацетон, что указывает на присутствие гем-диметильной группы, а с HJO_4 — диальдегид, который в кислом спирт. р-ре образует динитрофенилозазон глиоксаля. При окислении дальдегида Br_2 в присутствии $SrCO_3$ получена оптически активная соль $C_9H_{14}O_7Sr \cdot 1,5H_2O$. Гидролиз II 0,5 н. H_2SO_4 при 80° приводит при удалении глюкозидной метильной группы, к новиозе, т. пл. 128—130°, которая дает положительную р-цию Бенедикта, а с HJO_4 два моля HCOOH. Гидролиз III 0,5 н. H_2SO_4 в тех же условиях приводит к 3-(O)-карбамилновиозе, т. пл. 124—126°, чистота которого установлена противоточным распределением в системе бутанол — вода. С HJO_4 образует 1 моль HCOOH.

М. Линькова

8146. Строение антибиотика метимицина. Дьерасси, Здерич (The structure of the antibiotic methymicin. Djerassi Carl, Zderic John A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 24, 6390—6395 (англ.)

Продолжено исследование метимицина (I) (РЖХим, 1957, 57652). В то время как при гидролизе HCl ранее был выделен только дезозамин (II), при гидролизе водн. H_2SO_4, в более мягких условиях, удалось выделить всю остальную часть молекулы, названную метинолидом (III). III имеет в ИК- и УФ-спектрах максимумы, характерные для I. При восстановлении I и III $LiAlH_4$ и последующем окислении $NaJO_4$ выделен только пропионовый альдегид (IV). При ацетилировании III получено моноацетильное производное (V).

I R=—OCHCHOHCHN$(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)$O, III R=OH, V R==OOCCH₃, XI R=OCH₃, XII R=Cl

При окислении III действием CrO_3 (в условиях, когда гидроксильная группа I не реагирует) (РЖХим, 1957, 26999) получен кетон дегидрометинолид (VI). Авторы считают, что реакционноспособная гидроксильная группа III является местом присоединения II к III и что она должна быть расположена в β-положении к скрытой карбонильной группе, так как VI легко декарбоксилируется. Окислением III $KMnO_4$ получены три кристаллич. в-ва: $C_{16}H_{26}O_7$ (VII), $C_{15}H_{24}O_5$ (VIII) и $C_{10}H_{16}O_4$ (IX), не обнаруживающие характерного для I и III максимума при 225 *mμ*. Так как VII и VIII содержат соответственно на один и на два углеродных атома меньше III, то предположено, что местом окисления является двойная связь α-β-ненасыщ. кетогруппировки III. При окислении VII $Pb(O_2CCH_3)_4$ получен VIII. При щел. гидролизе VII образуется лактонокислота IX. При щел. гидролизе VIII, кроме IX, получен 3-окси-2-пентанон (X). При обработке I и III H_2SO_4 в среде CH_3OH получено кристаллич. в-во $C_{18}H_{36}O_5$ (XI), которое содержит метоксильную группу при отсутствии свободной гидроксильной, сопряженной карбонильной группировки и активного водорода. В-ву XI приписано строение спирокеталя. При гидролизе I HCl образуется хлороспирокеталь (XII). Восстановлением XI $LiAlH_4$ получен диол (XIII). Образование спирокеталей подтверждает правильность строения III, так как устанавливает положение гидроксильных и карбонильных групп III. Образование спирокеталей сопровождается значительным изменением величины вращения. В статье обсуждаются возможные пути образования 2,4,6 триметилциклогексен-2-она-1′, ранее выделенного при сплавлении I со щелочью. На основании проведенных исследований, для антибиотика предложена структурная ф-ла I. В работе приводятся величины дисперсионного вращения I, III, дигидрометинолида (XIV), спи-

ротаталя дигидрометинолида (XV), дигидрометимицина, измеренные в растворе диоксана по ранее описанному методу Дьерасси и др. (РЖХим, 1957, 25823). Раствор 12 *г* I в 600 *мл* 5 н. H_2SO_4 кипятят 4 мин., быстро охлаждают, разбавляют водой, экстрагируют $CHCl_3$, получают 6,45 *г* маслянистого в-ва. После растирания с гексаном и кристаллизации из эфира получают 1,91 *г* III, т. пл. 163—165°, [α]*D* +79° ($CHCl_3$), +63° (CH_3OH), $\lambda_{макс}$ (C_2H_5OH) 225 *мμ*, lgε 4,03, $\lambda_{макс}$ ($CHCl_3$) 2,80; 2,95; 5,76; 5,91 и 6,08 μ. III показывают отрицательную р-цию с $FeCl_3$, положительную с реактивами Толленса и Фелинга. 310 *мг* III нагревают в течение 12 час. с 300 *мг* $LiAlH_4$, прибавляют насыщ. р-р Na_2SO_4, отфильтровывают неорганич. соли, удаляют р-ритель и остаток сушат отгонкой азеотропной смеси с C_6H_6, получают 300 *мг* в-ва, не имеющего карбонильной полосы в ИК-спектре. Спирт. р-р в-ва обрабатывают 0,21 н. р-ром HJO_4; за 44 часа прореагировало 1,07 *экв* в-ты. Реакционную смесь разбавляют водой и альдегид отгоняют в р-р 400 *мг* 2,4-динитрофенилгидразина в 50 *мл* спирта, содержащего несколько капель H_2SO_4. После хроматографирования на Al_2O_3 получают 140 *мг* гидразона IV. 105 *мг* III ацетилируют при 0° 1 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в присутствии пиридина, получают V, т. пл. 198—200° (эф.), [α]*D* +93° (хлф.), $\lambda_{макс}$ (C_2H_5OH) 224 *мμ*, lg ε 4,00. Холодный р-р 400 *мг* III в 10 *мл* ацетона окисляют 0,3 *мл* р-ра из 2,67 *г* CrO_3 и 2,3 *мл* конц. H_2SO_4, разбавленного водой до 10 *мл*, через 5 мин. разбавляют водой, экстрагируют $CHCl_3$, р-ритель отгоняют, остаток (360 *мг*) хроматографируют на Al_2O_3, кристаллизуют из эфира + гексан, получают VI, т. пл. 173—179°, [α]*D* +177° (хлф.), $\lambda_{макс}$ (C_2H_5OH) 224 *мμ*, lg ε 3,96. 50 *мг* VI кипятят 1 час с избытком 0,2 н. NaOH, подкисляют и током азота отгоняют 3,96 *мг* CO_2 (58%). Из III при этих условиях выделяют только следы CO_2. К р-ру 2 *г* III в 50 *мл* ацетона по каплям в течение 1,5 часа прибавляют р-р 7,5 *г* $KMnO_4$ в 150 *мл* воды, оставляют на 12 час., прибавляют 7,5 *мл* H_2SO_4, 10 *г* Na_2SO_3, NaCl и экстрагируют эфиром, после отгонки р-рителя и хроматографирования на Al_2O_3 получают 80 *мг* VIII, т. пл. 55—56° (гексан), [α]*D* +69° (хлф.), $\lambda_{макс}$ ($CHCl_3$) 5,68—5,76 μ. 60 *мг* VIII кипятят с 6,5 *мл* 5% NaOH и отгоняют паром, отгон поглощают р-ром 80 *мг* 2,4-динитрофенилгидразина в 10 *мл* CH_3OH, содержащего несколько капель H_2SO_4, получают 18 *мг* гидразона X. Щел. р-р подкисляют, экстрагируют эфиром, р-ритель отгоняют, остаток хроматографируют на силикагеле, получают 15 *мг* IX, т. пл. 124—127° (сублимация 110°/0,005 *мм*, кристаллизация эф., гексан). Щел. экстракт смеси после первоначального окисления $KMnO_4$ подкисляют, экстрагируют эфиром. После кристаллизации 110 *мг* VII, т. пл. 164—172°, [α]*D* +52° (ацетон), $\lambda_{макс}$ (KBr) 2,90; 5,66; 5,78 μ. Смесь из 50 *мг* VII, 73 *мг* $(CH_3COO)_4Pb$ и 4 *мл* ледян. CH_3COOH оставляют на 20 час. при ~ 20°. Нейтр. продукт, выделенный экстракцией эфиром, промывают р-ром NaOH, кристаллизуют, получают 8 *мг* VIII, т. пл. 52—54° (пентан). Щел. омылением VII в условиях, описанных для VIII, получают IX с 15%-ным выходом. Объединенные маточные р-ры от кристаллизации VII хроматографируют на силикагеле, получают 20 *мг* IX, после сублимации т. пл. 126—128°, [α]*D* +38°, $\lambda_{макс}$ (KBr) 3,05; 5,68; 5,76 μ. При метилировании IX диазометаном получают метиловый эфир, т. пл. 79—81° (пентан). Р-р 20 *г* I, 60 *мл* конц. H_2SO_4 в 1 *л* CH_3OH кипятят 5 час., разбавляют водой, экстрагируют эфиром, получают 6,91 *г* нейтр. масла. После многократного хроматографирования на Al_2O_3, вымывания смесью гексан-C_6H_6 (9 : 1) получают 2,25 *г* XI, т. пл. 79—81° (CH_3OH + вода), [α]*D* —68° (хлф.), $\lambda_{макс}$ ($CHCl_3$) 5,77 μ; не содержит полосы свободного гидроксила. При кипячении 2 часа XI в 6% KOH в CH_3OH лактонное кольцо осталось не затронутым. Р-р 250 *мг* III, 2,5 *мл* H_2SO_4 и 33 *мл* CH_3OH кипятят 5 час., получают 75 *мг* XI. 390 *мг* XI в эфире восстанавливают 300 *мг* $LiAlH_4$ при ~ 20°, получают XIII, т. пл. 159—161° (сублимация 120°/0,001 *мм*), [α]*D* +118°, не содержит карбонильной группы (ИК-спектр). При гидролизе 10 мин. I HCl получают XII, т. пл. 106,5—108,5° (сублимация 80°/0,005 *мм*), [α]*D* —84° (хлф.), $\lambda_{макс}$ ($CHCl_3$) 5,74 μ, отсутствует гидроксильная группа. Р-р 500 *мг* III в 25 *мл* C_2H_5OH, 100 *мг* 5% Pd/C гидрируют 10 мин. при атмосферном давлении, получают XIV, т. пл. 136—143°, [α]*D* +2° (диоксан) ± 0° (CH_3OH), $\lambda_{макс}$ (Nujol) 2,96; 3,05 и 5,78 μ. Р-р 70 *мг* XIV в 3 *мл* CH_3OH (3 капли H_2SO_4) оставляют на 2 часа при ~20°, разбавляют 10 *мл* воды, охлаждают до т-ры сухого льда, выделяют 42 *мг* XV, т. пл. 51—52°, [α]*D* —142° (диоксан), $\lambda_{макс}$ ($CHCl_3$) 5,74 μ, отсутствует свободная OH-группа. Р-р 17,3 *мг* XIV в 2 *мл* диоксана, после прибавления 2 капель конц. H_2SO_4, через 4 мин. изменяет вращение от +1 до —140°. При этих же условиях вращение III осталось неизменным в течение 8 час. Дисперсионное вращение в диоксане I: $[\alpha]_{700}$ +40°, $[\alpha]_{589}$ +60°, $[\alpha]_{275}$ +520°, модулированные, $[\alpha]_{550}$ +70°, $[\alpha]_{462}$ +100°, $[\alpha]_{362}$ +210°, $[\alpha]_{300}$ +410° (*c* 0,10); III: $[\alpha]_{700}$ +54°, $[\alpha]_{589}$ +73°, $[\alpha]_{275}$ +645° макс., $[\alpha]_{304}$ +572° миним., $[\alpha]_{302}$ +555°; модулированные, $[\alpha]_{550}$ +90°, $[\alpha]_{350}$ +240°, $[\alpha]_{325}$ +526° (*c* 0,11). XV: $[\alpha]_{700}$ —100°, $[\alpha]_{589}$ —142°, $[\alpha]_{275}$ —1350° (*c* 0,19). XIV: $[\alpha]_{700}$ +2°, $[\alpha]_{589}$ +2°, $[\alpha]_{500}$ 0°, $[\alpha]_{275}$ —68° (*c* 0,50). Дигидро-I: $[\alpha]_{700}$ 0°, $[\alpha]_{589}$ +23°, $[\alpha]_{280}$ +85° (*c* 0,13). М. Рабинович

8147. Структура спирамицина. I. Изучение продуктов расщепления: характеристика микарозы. Поль, Челичев (Structure de la spiramycine. I. Étude des produits de dégradation: caractérisation du mycarose. **Paul Raymond, Tchelitcheff Serge**), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 443—447 (франц.)

Антибиотики спирамицины (Ia, б, в) — идентичные форомацидинам A, B, C, теряют в кислой среде антибактериальную активность; в мягких условиях (pH 4; 35°, 240 час.) они образуют микаразу или 4,6-диметил-2,4,5-триокситетрагидропиран (II) (РЖХим, 1957, 37797) и антибиотики неоспирамицины (IIIa, б, в). Iб (IIIб) отличается от Ia (IIIa) наличием CH_3CO-группы, а Iв (IIIв) наличием C_2H_5CO-группы. Дробной кристаллизацией из этилацетата II разделяют на менее растворимую α-II, т. пл. 132—134, $[\alpha]^{24}D$ —3 (*c* 4; вода), и β-II, т. пл. 140—142° $[\alpha]^{24}D$ —29 (*c* 4; вода). Из II, действием 1%-ного р-ра HCl в CH_3OH (48 час., ~20°) получен метиловый эфир (IV), масло, выход 74%; его разделяют перегонкой на α-IV, выход 75%, т. кип. 114—115/3 *мм*, $[\alpha]^{24}D$ +22° (*c* 2,5; хлф.), и β-IV, выход 25%, т. кип. 76—78/3 *мм*, т. пл. 62° (из петр. эф.), $[\alpha]^{24}D$ —155° (*c* 1; хлф.). Из α-II или β-II образуется также смесь α- и β-IV. Гидролиз α- или β-IV в кислой среде приводит к смеси α- и β-II. При окислении II расходуется HJO_4: в щел. среде — 3 моля в нейтр. или кислой среде — 2 моля. А. Лютенберг

8148. Химия иридомирмицина. Иноуэ (イリドミルメシンの化學. 井上雄三), 植物防疫, Сёкубуцу боэки, Plant Protection, 1956, 10, № 9, 17—18 (японск.)

Краткий обзор по иридомирмицину (нахождение в природе, выделение, физ. свойства, строение и конфигурация). Л. Яновская

8149. Новый метод получения хлоргидратов (бромгидратов) аминокислот. Лившиц, Цилька, Шахак (A new method for the preparation of hydrochlorides (hydrobromides) of amino acids. **Liw-**

schitz Y., Zilkha A., Shahak I.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 12, 1530 (англ.)

Для получения хлоргидратов (I) аминокислот предложены следующие 3 метода: А. К 1 *г* аминокислоты прибавляют 15 *мл* лед. CH_3COOH и 15 *мл* CH_3COCl, встряхивают смесь 20 мин. при ~20°, частично растворенный I осаждают 250 *мл* эфира. Серин превращается в хлоргидрат О-ацетилсерина. Б. К охлажд. р-ру 1 *г* аминокислоты в миним. кол-ве конц. HCl прибавляют CH_3COCl (5 *мл* CH_3COCl на каждый *мл* конц. HCl) и высаживают I 200 *мл* эфира. В. В охлажд. лед. CH_3COOH пропускают 1 час HCl-газ, 1 *г* аминокислоты встряхивают 20 мин с 20 *мл* этого р-ра и высаживают I 240 *мл* эфира. Для получения бромгидратов (II) аминокислот к 1 *г* аминокислоты прибавляют 10 *мл* смеси HBr и $(CH_3CO)_2O$, (1 : 1), встряхивают 20 мин., прибавляют 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$, охлаждают, прибавляют 250 *мл* эфира и затем 200 *мл* смеси эфира и петр. эфира (1 : 1). Получены I следующих аминокислот (перечисляются метод, выход в %, т. пл. в °С): глицина, Б, 96, 186; DL-аланина, В, 98, 156; β-аланина А, 97, 122; DL-ацетилсерина, А, 91, 152; L-цистеина, В, 94, 220; метионина, А, 41, 145; DL-валина, А, 99, 184; L-лейцина, А, 83, 190; DL-α-амино-*н*-масляной к-ты, А, 93, 242; DL-аспарагиновой к-ты, Б, 20, 164; L-глутаминовой к-ты, Б, 61, 201, DL-фенилаланина, А, 99, 215; L-тирозина, А, 99, 215; DL-триптофана, А, 39, 194. Получены II следующих аминокислот (выход в %, т. пл. °С): глицина, 83, 247; DL-аланина, 79, 140; DL-α-амино-*н*-масляной к-ты, 46, 125; L-лейцина, 47, 197; DL-фенилаланина, 75, 204; L-тирозина, 98, 245 (I перекристаллизован осаждением эф. из сп.). Ю. Швачкин

8150. Синтез глутаминовой кислоты из левулиновой кислоты. Метоки, Одака (レブリン酸よりグルタミン酸の合成. 元木信一, 尾高堯俊), **日本化學雜誌,** Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 2, 401—402 (японск.)

Левулиновую к-ту бромируют и полученную β,δ-дибромлевулиновую к-ту (I) омыляют. Получают α-оксиглутаровую к-ту (II), которая замыкается в лактон, последний при обработке спирт. HBr дает диэтиловый эфир α-бромглутаровой к-ты (III). Из III по Габриэлю получают глутаминовую к-ту (IV). К спирт. р-ру 100 *г* I добавляют 1 *л* 2 н. NaOH и перемешивают до прекращения р-ции с фелинговой жидкостью, получают II, выход 50%. При нагревании II дает лактон, 10 *г* которого оставляют на 12 час. с р-ром 75 *г* HBr в 50 *мл* спирта, получают III, выход 60%, т. кип. 109—110°/2,5 *мм*. 3 *г* III нагревают с 1,3 *г* фталимида-К 6 час. при 140—160° и гидролизуют конц. HBr, получают бромгидрат IV, выход 80%, т. пл. 193--195°. Аналогично получают IV из дихлорлевулиновой к-ты. Н. Швецов

8151. Синтез аминокислот из 2-фенил-4-этоксиметиленоксазолона-5. I. Реакция с натриймалоновым эфиром. Новый метод синтеза глутаминовой кислоты. Канэко, Накаяма (2-フエニル-4-エトシメキ-5チレンオキサゾロンよりアミノ酸の合成. 1第報. マロン酸エス テルとの反應. グルタミン酸の一 新合成法. 金子武夫, 中山幸雄), **日本化學雜誌,** Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 7, 1054—1057 (японск.)

2-фенил-4-этоксиметиленоксазолон-5 (I) конденсируется в присутствии эквимолярного кол-ва C_2H_5ONa с эквимолярным кол-вом диэтилового эфира малоновой к-ты (II) в спирт. р-ре (50—60°, 1,5—2 часа) с образованием 2-фенил-4-(2′,2′-дикарбэтоксиэтилиден)-оксазолона-5 (III), выход 83—90%, т. пл. 123—125° (из этилацетата), в присутствии 2-кратного избытка C_2H_5ONa конденсация I с II в тех же условиях приводит к 2-кето-4,5-дикарбэтокси-$\Delta^{4,5}$-пирролидину (IV), выход 50%, т. пл. 185—187° (из этилацетата); моноацетильное производное IV ($(CH_3CO)_2O$, кипячение 1 час), т. пл. 126—129° (из сп.). III превращается в IV при кипячении (15--20 мин.) со спирт. р-ром C_2H_5ONa. Алкоголиз III кипячением (30 мин.) со спиртом дает этиловый эфир α-(2,2-дикарбэтоксиэтилиден)-гиппуровой к-ты (V), выход 83—85%, т. пл. 89—90° (из этилацетата). V также превращается в IV при кипячении (1 час) со спирт. KOH, в этом случае из маточного р-ра выделено немного α-бензоиламиноглутаконовой к-ты (VI). При нагревании (45 мин.) V на водяной бане с 2 н. NaOH получен VI, выход 76%, т. пл. 160—161°. Восстановительный гидролиз V нагреванием (водяная баня, 4 часа) с $(CH_3CO)_2O$, красным P и 57%-ной HJ (добавлена за 15 мин.) приводит к DL-глутаминовой к-те (VII), выход 57%, т. разл. 182—185° (из сп.). Аналогично VII получена из IV, выход 58%. Этот способ — новый метод синтеза VII. Восстановление 7,5 *г* V в спирте-CH_3COOH (pH 4—5,2) добавлением (1,5—2 часа) 2,3%-ной Na-Hg с последующим перемешиванием в течение 1 часа приводит к 6,1—6,5 *г* этилового эфира α-(2′,2-дикарбоксиэтил)-гиппуровой к-ты (VIII), т. пл. 38—47°. При действии на VIII спирт. C_2H_5ONa (20°, ~12 час.) образуется γ-карбоксибензоиламиноглутаровая к-та, которая при нагревании (130—140°, 0,5—1 час) декарбоксилируется и дает гидрат N-бензоиламиноглутаровой к-ты, т. пл. 94—100°, т-ра плавления безводн. препарата после сушки в вакууме при 60° 156—157°. Приведены УФ-спектры (кривые) I, III, IV и V. Л. Я.

8152. Исследование производных ацетилена. Часть LI. Синтез γ-метиленглутаминовой кислоты и γ-метиленглутамина. Уэйлс, Уайтинг (Researches on acetylenic compounds. Part LI. The syntheses of γ-methyleneglutamic acid and γ-methyleneglutamine. Wailes P. C., Whiting M. C.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3636—3641 (англ.)

γ-Метиленглутаминовая к-та (I), идентичная рацемату природной к-ты, была синтезирована следующим путем: диэтиловый эфир 1-формамино-3-бутин-1,1-дикарбоновой к-ты Ni-карбонилом дает диэтиловый эфир 3-карбокси-1-формамино-3-бутен-1,1-дикарбоновой к-ты (III), который щел. омылением и декарбоксилированием превращают в I. Попытки превратить I в полуамид обработкой N-фталоилангидрида аммиаком привели к смеси α- и γ-амидов, которую удалось разделить противоточным методом; фталоильный остаток удален гидразином. К 115 *г* II в р-ре 500 *мл* этанола, 30 *мл* воды и 75 *мл* CH_3COOH прибавляют 40 *г* Ni-карбонила в 10 *мл* спирта (70—75°). После окончания р-ции добавляют 100 *мл* эфира, отгоняют фракцию, кипящую < 50°, остаток выливают в разб. H_2SO_4, экстрагируют эфиром и кислую фракцию отделяют $KHCO_3$, выход III 45%, т. пл. 140—144° (из бзл.-безн., 60—80°). 53 *г* III нагревают 4.5 часа с р-ром 40 *г* NaOH в 800 *мл* воды, после охлаждения добавляют еще 800 *мл* воды и пропускают через колонку (6 × 52 *см*) с Zeo-Karb-216 (H форма). Вымывают водой до тех пор, пока вода не будет иметь pH 5. Промывную воду (6 *л*) упаривают в вакууме до 600 *мл*, обрабатывают углем и упаривают до 100 *мл*, выход 45%, т. разл. 204° (из воды). Из маточного р-ра выделяют формильное производное I. 13 *г* I и 12,5 *г* фталевого ангидрида кипятят 7,5 часа в 200 *мл* абс. пиридина, упаривают в вакууме. остаток растворяют в 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и нагревают на водяной бане 10 мин. Выход ангидрида фталоил γ-метиленглутаминовой к-ты (IV) 70%, т. пл. 222—224°. В ИК-спектре обнаружены линии 970, 1630 и 1706, 1755, 1774 и 1804 $см^{-1}$. 15,5 *г* IV растворяют в 200 *мл* горячего абс. диоксана и приливают эфирный р-р NH_3. Осадок аммониевой соли полуамидов отфильтровывают, растворяют в воде и подкисляют по конго 5 н HCl. Выход

смеси фталоил-γ-метиленглутамина (V) и фталоил-γ-метиленизоглутамина (VI) (т. пл. 189—196°) 89%. Для разделения 4 *г* смеси растворяют в 80 *мл* бутанола, смешивают с *м*-фосфатным буфером pH 6,2 и порциями в 40 *мл* разделяют противоточным методом в 24-трубчатом аппарате. Содержимое 1—7 трубок объединяют, водн. слой подкисляют фосфорной к-той и экстрагируют верхним слоем. Бутанольный слой промывают водой и упаривают в вакууме, выход V 47%, т. пл. 203—205° (из водн. CH_3OH). В ИК-спектре найдены линии 1638, 948, 968 и 1664, 1714, 1780 $см^{-1}$, p*K* 5,18 (в 60% сп. при 15°). Р-ры из 13—24 трубок обрабатывают аналогично, выход VI 20%, т. пл. 201—204°. В ИК-спектре найдены линии 932, 966, 1630 и 1706, 1775 $см^{-1}$, p*K* 5,99 (в 60% сп. при 15°). 1,6 *г* V растворяют в р-ре Na_2CO_3 (0,3 *г* в 10 *мл* воды) и прибавляют 1 *экв* гидразингидрата, через 3 дня подкисляют 5 н. HJ, охлаждают до 0°, отделяют фталоилгидразид, фильтрат нейтрализуют 5% Na_2CO_3, упаривают почти досуха и приливают 50 *мл* абс. CH_3OH, выход γ-метиленглутамина 24%, т. пл. 171—173° (разл.). Аналогично из VI получают γ-метиленизоглутамин. Описан синтез 2-фталимидо 4-пентиноевой к-ты и ее метилового эфира. Ч. L см. РЖХим, 1957, 68193. Е. Чаман

8153. **Новый синтез β-фенилглутаминовой кислоты.** **Сасаки, Такахаси** (β-フェニルグルタミン酸の一合成法. 佐々木洋興, 高橋ふき), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 3, 410—412 (японск.)

Предложен новый способ синтеза β-фенилглутаминовой к-ты (I). 0,034 моля диэтилового эфира ацетаминомалоновой к-ты (II), 0,05 моля этилового эфира коричной к-ты (III) и 0,013 моля *трет*-C_4H_9ONa в 40 *мл* *трет*-бутанола кипятят 25 час., удаляют р-ритель в вакууме, разбавляют водой, извлекают эфиром. Остаток после удаления эфира кипятят 8 час. с 30 *мл* конц. HCl, разбавляют 30 *мл* горячей воды, промывают эфиром, водн. р-р упаривают при 50° и доводят pH р-ра до 3,6 посредством 33%-ного NaOH, через 2 дня получают I, выход 66%, т. пл. 175° (разл.). R_f 0,56 (на бумаге, р-ритель: CH_3COOH-бутанол, 1 : 4, насыщ. водой); бензоильное производное, т. пл. 177,5° (из воды). Помимо I выделено немного моноэтилового эфира I (IV). IV получен также этерификацией I этанолом (пропускание HCl (газ) в течение 5 мин. при т-ре кипения), выход 57,8%, т. пл. 163,5° (из воды), R_f 0,79. Замена *трет*-C_4H_9ONa на C_2H_5ONa при конденсации II с III снижает выход I до 41%. Конденсация диэтилового эфира малоновой к-ты с этиловым эфиром α-бензоиламинокоричной к-ты или диэтилового эфира аминомалоновой к-ты с III в присутствии C_2H_5ONa приводит к I с незначительными выходами. Конденсация II с этиловым эфиром β-бромфенилпропионовой к-ты в присутствии C_2H_5ONa вовсе не дала I. Л. Яновская

8154. **Изучение аминокислот. XVI. Синтез DL-3,5-диоксикинуренина. Сэно, Мацукава** (アミノ酸の研究. 第 16 報. DL-3,5-ジヒドロキシキヌレニンの合成, 妹尾四郎, 松川貞央), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1955, 76, № 10, 1187—1189 (японск.)

Смесь 456 *мг* 2-нитро-3,5-диметоксибензойной к-ты (I), 50 *мг* порошка Cu, 2 *мл* хинолина нагревают (180—190°, 15 мин.) в токе CO_2, извлекают эфиром, получают 200 *мг* диметилового эфира 6-нитрорезорцина, т. пл. 75° (из эфира). Смесь 17,1 *г* I, 20 *мл* $CHCl_3$ и 15 *г* $SOCl_2$ нагревают 7 час. при 55—60°, получают хлорангидрид I (II), т. пл. 105—106°. II конденсируют с этоксимагниймалоновым эфиром (см. Organ. Syntheses, 1950, 30, 70), получают диэтиловый эфир 2-нитро-3,5-диметоксибензоилмалоновой к-ты (III). III кипятят 5 час. со смесью 40 *мл* лед. CH_3COOH, 20 *мл* воды и 30 *мл* конц. H_2SO_4, получают 2-нитро-3,5-диметоксиацетофенон (IV), выход 92%, т. пл. 122—123°. К смеси р-ра 0,82 *г* Na в 34 *мл* безводн. спирта и 6,8 *г* IV при охлаждении добавляют по каплям 11,8 *г* диэтилового эфира щавелевой к-ты, на другой день разлагают разб. HCl, получают этиловый эфир 2-нитро-3,5-диметоксибензоилпировиноградной к-ты, выход 97%, т. пл. 128—130°, оксим (V), выход 90%, т. пл. 108—110°. К 7 *г* $SnCl_2$ и 25 *мл* конц. HCl добавляют по каплям р-р 1,7 *г* V в 25 *мл* лед. CH_3COOH, на другой день нагревают час на водяной бане, осадок растворяют в 50 *мл* воды, насыщают H_2S, фильтруют, насыщают CO_2, выделяют хлоргидрат DL-3,5-диметоксикинуренина (VI), фильтрат выпаривают и остаток обрабатывают, как описано выше, всего получают 800 *мг* VI. Через р-р 300 *мг* VI в 10 *мл* 48%-ной HBr пропускают CO_2 и кипятят 10 час., разбавляют водой, получают 100 *мг* в-ва, которое растворяют в воде, обрабатывают водн. пиридином и получают 86 *мг* полугидрата DL-3,5-диоксикинуренина, т. пл. 250° (разл.). Сообщение XV см. РЖХим, 1958, 4791. Л. Яновская

8155. **Синтез незаменимых аминокислот. Акабори, Идзуми** (必須アミノ酸の合成. 赤堀四郎, 泉美治, 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1956, 14, № 6, 367—378 (японск.)

Обзор. Н. Ш.

8156. **Синтез соединений гуанидина и их производных. VIII. Синтез креатина и гликотиамина. Одо, Итикава** (グアニジン化物合の合成的研究. 第8報. クレアチンおよびグリコチアミンの合成について. 大戸敬二郎, 市川英一), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 9, 1413—1418 (японск.)

Исследуют получение из глицина (I) и саркозина (II) с S-метилизотиомочевиной (III) и NH_2CN креатина (IV) и гликотиамина (V), I превращают в *n*-$CH_3C_6H_4SO_2$-производное, метилируют и омыляют, получают II, т. пл. 209° (разл.). IV получают нагреванием эквимолярных кол-в 30%-ного водн. р-ра сульфата III и 28%-ного водн. р-ра II в присутствии избытка 5,26 н. NaOH в течение 3 час. при 80° или 7 дней при 30°, а также с 10 *мл* 24%-ного водн. NH_4OH 14 час. при 24°. В последнем случае получают оптимальный выход — 70,4% моногидрата IV, т. пл. 291° (разл.). В аналогичных условиях I дает V с выходом 84,3%. Наилучший выход V — 93,6% — получают при 7-дневном нагревании I с III при 30° с 2,31 *мл* 5,26 н. NaOH; снижение времени р-ции до 5 час. или проведение р-ции при 80° (3—5 час.) лишь немного снижает выход. При взаимодействии II с NH_2CN в присутствии 0,13 н. NaOH (мол. отношение II : : NaOH = 1,8 : 0,013) максим. выход моногидрата IV (87,2%) достигнут при ведении р-ции при 30° в течение 20 дней; дальнейшее увеличение времени не повышает выхода; при 80° (5—12 час.) выход IV снижается. Р-ция I с NH_2CN проходит значительно медленнее, чем с III, и приводит к заметно более низким выходам V (выход 55,7% достигнут при 30° за 170 дней). Наивысший выход (84,4%) при синтезе IV из II и NH_2CN получен при сплавлении II с NH_2CN в присутствии небольшого кол-ва воды при 90—120° за 25 мин.; повышение т-ры и исключение воды приводит к снижению выхода IV. Максим. выход V (64,3%) получен этим способом при сплавлении I и NH_2CN в присутствии небольшого кол-ва воды при 110—130° за 36 мин., повышение т-ры или исключение воды мало влияют на выход II. Сообщение VII см. РЖХим, 1958, 4794. Л. Яновская

8157. **Асимметрический синтез тирозина. Маэда** (チロジンの不齊合成. 前田軍一), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 7, 1011—1013 (японск.)

Осуществлен синтез LD-α-амино-тирозина (I); α-фенилпропионовую к-ту формилируют 80%-ной HCOOH в присутствии $(CH_3CO)_2O$, получают формильное производное с выходом 56%, которое с помощью хинина разделяют на оптически активные антиподы, омыляют 1 н. HBr и выделяют D-α-амино-α фенилпропионовую к-ту (II), $[\alpha]^{18}D$ +70,3° (вода). II хлорацетилируют по Шоттен-Бауману, этерифицируют метанолом (пропускание сухого HCl) и обработкой NH_4OH (см. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1952, 73, 112) получают 3-метил-3-фенил-2,5-дикетопиперазин (III), выход 67,4%, т. пл. 287°, $[\alpha]^{12}D$ +8,3° (пиридин-вода). 0,005 моля III, 0,015 моля анисового альдегида, 0,026 моля $(CH_3CO)_2O$ и 0,025 моля CH_3COONa нагревают 7 час. при 160—170°, обрабатывают горячей водой, получают 3-метил-3-фенил-6-*n*-анизилиден-2,5-дикетопиперазин (IV), т. пл. 283°, $[\alpha]^{17}D$ −622,1° (пиридин). 1,6 *г* IV в 200 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют с 0,2 *г* PdO при 25—30°, получают 3-метил-3-фенил-6-*n*-метоксибензил-2,5-дикетопиперазин (V), т. пл. 267—270° (из безводн. сп.), $[\alpha]^{20}D$ −532° (пиридин). 0,4 *г* V, 10 *мл* HJ (*d* 1,7) и 0,6 *г* красного P кипятят 8 час., фильтруют, упаривают досуха, растворяют в воде, доводят pH до 3,4 посредством 4 н. NaOH и затем до 4,6—4,8 посредством CH_3COONa, получают 40 *мг* I, $[\alpha]^{20}D$ −2,14° (20%-ная HCl). Л. Яновская

8158. Свойства некоторых алкильных производных бетаина с длинной цепью. Кусано, Микумо (二, 三のベタイン長鎖アルキル誘導體の性狀について. 草野遇, 三雲次郎), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 4, 458—460 (японск.)

Из лаурилбромида и диэтиламина после 3 час. нагревания при 150° и подщелачивания получают диэтиллауриламин (I), т. кип. 133—134°/3 *мм*. 5 *г* I нагревают 16 час. с 2,5 *г* $ClCH_2COOH$ и 5 *мл* спирта при 100°, получают 4,7 *г* диэтиллаурилбетаина (II), т. пл. 116. Из 10 *г* лаурилового эфира хлоруксусной к-ты в 50 *мл* эфира после 20 мин. обработки 9 *экв* $(CH_3)_3N$ при 0° получают 9,3 *г* $(CH_3)_3N(Cl)CH_2COO$-$C_{16}H_{33}$ (III), т. пл. 70,5° (из ацетона). Аналогично, но при −12°, получают $(CH_3)_3N(Cl)CH_2COOC_{12}H_{25}$ (IV), т. пл. 57,4° (из ацетона). Приведены кривые зависимости pH, поверхностной и катионной активности II, III и IV от конц-ии в 0,1—1%-ных р-рах и данные о влиянии этих в-в на стойкость и электростатич. свойства эмульсий соевого масла в воде. Н. Ш.

8159. Пиримидиннуклеозиды. I. Новый путь синтеза тиминнуклеозидов. Фокс, Юн, Дейволл, Браун (Pyrimidine nucleosides. I. A new route for the synthesis of thymine nucleosides. Fox Jack J., Yung Naishun, Davoll John, Brown George Bosworth), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 10, 2117—2122 (англ.)

Для получения глюкопиранозилтимина (I) действовали ацетобромглюкозой на дитиминилхлорид ртути (II) (получен действием щелочи и хлорной ртути на тимин) в толуоле. Последующий гидролиз образующегося 1-(2, 3, 4, 6-тетра-О-ацетил-β-D-глюкопиранозил)-тимина HCl в метаноле дает I. Таким же путем получен D-ксилопиранозилтимин и L-арабинопиранозилтимин. Для получения рибофуранозилпурина исходными продуктами служили II и 2,3, 5-три-О-бензоил-D-рибозилхлорид. Дебензоилирование проводилось NH_3 в спирте. 1-β-D-ксилофуранозилтимин получен из II и 2,3,5-три-О-бензоил-D-ксилозилхлорида или бромида. Описаны УФ-спектры поглощения синтезированных продуктов. Г. Г.

8160. Синтетические полипептиды. Юки (合成ポリペプチド. 結城平明), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1956, 14, № 1, 1—9 (японск.)

Обзор. Н. Швецов

8161. Изучение синтетической сакэ. XIV. Относительно производства буферных веществ для синтетической сакэ. О расщеплении белковых продуктов разбавленными кислотами при низкой температуре. Ямада, Хисано (合成清酒の研究. 第14報. 合成清酒緩衝劑の製造研究. 蛋白質物の稀酸低温分解について. 山田正一, 久野耕作), 日本醸造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan, 1955, 50, № 12, 52—51 (японск.)

В качестве буферных в-в при произ-ве синтетич. сакэ предлагают использовать аминокислоты, полученные при гидролизе соевых жмыхов разб. к-тами. Гидролиз 40 *г* жмыхов проводят 44 часа при 60° 400 *мл* 4%-ной HCl (или смеси HCl, H_2SO_4 и CH_3COOH), проходит на 70%. С 800 *мл* к-ты выход 85—90%. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 70213.

Н. Швецов

8162. Исследование структуры белков определением концевых аминокислот. Сообщение II. Турко, Скоффоне, Киллеми (Indagini sulla struttura delle proteine mediante determinazione dell'ammino acido terminale. Nota II. Turco Aldo, Scoffone Ernesto, Chillemi Doroteo), Ricerca scient., 1956, 26, № 10, 3125—3132 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

С целью колич. определения концевых аминокислот в полипептидных цепях изучено образование 1-ацил-2-тиогидантоинов $RCHCONHCS^{35}NR'$ (I), меченных S^{35}, и их щел. гидролиз. При р-ции аминокислоты, или пептида, или их бензоильных производных с $NH_4S^{35}CN$ в $CH_3COOH + (CH_3CO)_2O$ при 100° (30 мин.) в молярном отношении 1 : 1,5—2 соответствующие I образуются с низкими выходами (даны исходный продукт, выход I в %): бензоилглицин, 36,2; бензоилаланин, 30; бензоилвалин, 14; бензоиллейцин, 28; бензоилметионин, 28; ацетилтреонин, 21,2; бензоиллейцилглицин, 39; бензоилглицилглицилглицин, 32; фталилглицилаланин, 37. Выходы I резко возрастают вплоть до колич. при проведении р-ции в две стадии (образование азлактона, затем введение NH_4SCN и образование I) или повышении молярного отношения аминокислота или пептид/ /NH_4SCN до 1 : 10. Изучен щел. гидролиз I с использованием хроматографирования на бумаге с последующей радиографией. На основании полученных результатов предложено использовать метод образования меченых S^{35} I с последующим гидролизом и хроматографией на бумаге для колич. определения С-концевых аминокислот в белках. Определены R_f для I (даны R, R′, R_f в р-рителях: *н*-бутанол, насыщ. водой; толуол-CH_3COOH-вода, 2 : 2 : 1, и толуол, насыщ. водой + 5% *н*-бутанола): H, H, 0,51, 0, 0; CH_3, H, 0,71, 0,10, 0,18; $CH(CH_3)_2$, H, 0,79, 0,35, 0,61; $CH_2CH(CH_3)_2$, H, 0,88, 0,59, 0.76; $CH_3CHCH_2CH_3$, H, 0,88, 0,59, —; $CH_2CH_2SCH_3$, H, 0,79, 0,23, 0,51; $CH_2C_6H_5$, H, 0,90, 0,52, 0,64; $CHOHCH_3$, H, 0,87, —, —; H, C_6H_5CO, 0,93, 0,88, 0,79; CH_3, C_6H_5CO, 0,97, 1, 0,88; $CH(CH_3)_2$, C_6H_5CO, 0,97, 1, 1; $CH_2CH(CH_3)_2$, C_6H_5CO, 0.96, 1, 1; $CH_3CHCH_2CH_3$, C_6H_5CO, 0,96, 1, 1; $CH_2CH_2SCH_3$, C_6H_5CO, 0,98, —, —; $CHOHCH_3$, CH_3CO, 0,98, —, —; H, бензоиллейцил, 0,94, —, —; H, бензоилглицил, глицил, 0,89, —, —; CH_3, фталилглицил, 0,91, —, —; тиогидантоиновая к-та, 0,38—0,40, 0,08, 0,00; метилтиогидантоиновая к-та, 0,84, —, —; сульфоциановая к-та, 0,28—0,30, 0,00, 0,00; тиомочевина, 0,34—0,38, 0,04, 0,00. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 54539.

Л. Яновская

8163. Исследования в области синтеза аналогов фибриллярных белков VII. Синтез и реакции поликонденсации N-карбозамещенных феноксипроизводных DL-аланина. Ивакура, Исидзука, Сайто (纖維狀蛋白類似物質の合成研究. 第7報. DLアラニンのNカルボ置換フエノキシ誘導體の合成および重縮合反

[illegible]. 岩倉喜男, 石塚由雄, 齋藤二男), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Soc., 1955, 76, № 10, 1108—1112 (японск.)

В продолжение прошлой работы (см. сообщение VI РЖХим, 1957, 77213) изучены р-ции поликонденсации N-карбофеноксипроизводных DL-аланина по схеме: $nC_6H_5OCOHNCH$ (R) COOH → (— HNCH (R) CO—)$_n$ + + C_6H_5OH + $n\,CO_2$ с образованием поли-DL-аланина (I). К насыщ. при — 20° р-ру $COCl_2$ в сухом толуоле добавляют при т-ре от 0 до — 2° за 1,5 часа 80 *г* сухого o-$O_2NC_6H_4ONa$, перемешивают 2 часа, на другой день выпаривают в вакууме, получают *о*-нитрофениловый эфир хлормуравьиной к-ты (II), выход 75%, т. кип. 131,5—132,5°/7 *мм*; при обработке II 28%-ным NH_4OH получен *о*-нитрофенилкарбамат, выход 99,6%, т. пл. 134—136° (из толуола). К охлажд. р-ру 10 *г* этилового эфира DL-аланина в 40 *мл* $CHCl_3$ добавляют по каплям 9,5 *г* II в 20 *мл* $CHCl_3$, перемешивают 5 час., на другой день получают этиловый эфир N-карбо-*о*-нитрофеноксиаланина, выход 98%, при кипячении (15 мин.) его с 15 *мл* лед. CH_3COOH и 15 *мл* конц. HCl получен N-карбо-*о*-нитрофенокси-DL-аланин(III), выход 68,7%, т. пл. 121—122° (из водн. сп.). К смеси 380 *мл* насыщ. $COCl_2$ бензола и 75 *г* *п*-крезола при — 10° по каплям добавляют 90 *г* диметиланилина, перемешивают 1 час при 20°, получают *о*-толиловый эфир хлормуравьиной к-ты, выход 90%, т. кип. 99,5°/20 *мм*; *п*-толилкарбамат, т. пл. 146—148°. Аналогично получены этиловый эфир N-карбо-*п*-толилокси-DL-аланина, выход 99,8%, т. пл. 81—82°, и N-карбо-*п*-толилокси-DL-аланин (IV), выход 81,1%, т. пл. 116—117°. При нагревании N-карбофенокси-DL-аланина (V) с C_6H_6 в присутствии пиридина при 80° в течение 250—900 час. образуется I, мол. вес (*M*) 24 400 (за 250 час.) 82 000 (за 9000 час.). Аналогично из III за 24 часа образуется с выходом 97,6% I с *M*-14 400; [η] 0,188; из VI за 408 час. I с *M*-17 500. Снята кинетика разложения III, IV и V в зависимости от т-ры (приведены кривые). Л. Яновская

8164. Реакция *п,п*¹-дифтор-*м,м*¹-динитродифенилсульфона с фиброином шелка. Цан, Цубер, Дичер, Вегерле, Мейенхофер (Reaktion von *p,p'*-Difluor-*m,m'*-dinitro-diphenylsulfon mit Seidenfibroin. Zahn Helmut, Zuber Herbert, Ditscher Waldemar, Wegerle Dieter, Meienhofer Johannes), Chem. Ber., 1956, **89**, № 2, 407—414 (нем.)

Настоящая работа является развитием работ о р-циях ароматич. фторсоединений с аминокислотами и белками (см. предыдущее сообщение, РЖХим, 1957, 41287). Р-ция *п,п'*-дифтор-*M,M'*-динитродифенилсульфона (I) с OH-группой тирозина и ε-аминогруппой лизина в фиброине (II) шелка протекает бифункционально, что указывает на возможность образования мостиков между пептидными цепями. Образующиеся 0,0¹-(*м,м'*-динитро-*п,п*¹-дифениленсульфон)-*бис*-L-тирозин (III) и $N_\varepsilon,N'_\varepsilon$-(*м,м'*-динитро-*п,п*¹-дифениленсульфон)-*бис*-L-лизин (IV) были выделены из гидролизата сульфонфиброина (V) (15 час., 105° с 6 н. HCl) и получены синтетически. Приведено описание выделения II. 67,2 *г* II сильно размешивают с р-ром 20 *г* I, 12 *г* $NaHCO_3$ в 5,5 *л* ацетона, 1,5 *л* воды при 50°, 30 час. Образующееся желтое в-во обрабатывают повторно 35 час., V промывают ацетоном, водой, спиртом (12 час.) и 3% CH_3COOH (24 часа). Выход V 109,2%. Р-р 5 *г* этилового эфира N-хлорацетил-L-тирозина в 150 *мл* ацетона размешивают с р-ром 1 *г* $NaHCO_3$ в 50 *мл* воды и р-ром 1,73 *г* I в 75 *мл* ацетона, 5 час. при 60°. Фильтруют, подкисляют до pH 3 и упаривают в вакууме. Выход этилового эфира 0,0¹-(*м,м'*-динитро-*п,п*¹-дифениленсульфон)-*бис*-(хлорацетил-L-тирозина) (VI) 84%, т. пл. 125° (из водн. ацетона), $[\alpha]^{25}_{625,2 м\mu}$ + 17,13° (*с* 3; в HCOOH). 2 *г* VI кипятят 12 час. с 50 *мл* 6 н. HCl, выход хлоргидрата III (VII) 95%; не плавится до 350° (из HCOOH-конц. HCl), $[\alpha]^{25}_{625,2 м\mu}$ + 3,7° (*с* 5; в HCOOH), $R_f \sim 1$ в 33% р-ре HCOOH. При нагревании VII с 6 н. NaOH (18 час., 105°) получают *п,п*-диокси-*м,м'*-динитродифенилсульфон. Из этилового эфира N-бензоил-DL-тирозина аналогично VI (в токе CO_2, 3 часа, 50°) получают этиловый эфир 0,0¹-(*м,м'*-динитро-*п,п*¹ дифениленсульфон)-*бис*- (N-бензоилтирозина) (VIII), т. пл. 116° (из смеси ацетона, сп. и воды). Гидролизом VIII (6 н. HCl, 30 час.) получают VII. ε-Карбобензокси-DL-лизин (IX) и α-ацетил-ε-N-карбобензокси-DL-лизин (X) получают из Cu-комплекса IX (см. Biochem. J., 1943, 47, 515). Для разложения к 25 *г* Cu-комплекса в 250 *мл* воды добавляют конц. р-р KCN до обесцвечивания р-ра, подкисляют CH_3COOH и фильтруют, выход IX 66%, т. пл. 234° (из воды). Выход X 92%, т. пл. 119—120° (из воды). Гидрированием X над Pd-чернью получают α-ацетил-DL-лизин (XI) с выходом 96%, т. пл. 232° (из водн. сп.). Р-р 1,88 *г* XI и 2 *г* $NaHCO_3$ в 70 *мл* воды и 40 *мл* ацетона размешивают с р-ром 1,55 *г* I в 80 *мл* ацетона при 60°, 6 час. Подкисляют до pH 3, аморфный осадок отделяют и кипятят с 50 *мл* 6 н. HCl 8 час., получают хлоргидрат $N_\varepsilon,N_\varepsilon'$-(*м,м'*-динитро-*п,п*¹-дифениленсульфон)-*бис*-(DL-лизина) (XII) с т. разл. 250° (из 6 н. HCl). Приведены данные диаграмм Дебая—Шерера VI, VII, VIII, XI.

Е. Чаман

8165. Синтез 3,3'- и 3,3¹,5¹-йодтироуксусных кислот и 3-йод-DL-тиронина. Рош, Мишель, Нунес, Жакмен (Synthèse des acides 3.3'- et 3.3'.5'-iodothyroacétiques et de la 3-iodo-DL-thyronine. Roche Jean, Michel Raymond, Nunez Jacques, Jacquemin Claude), C. r. Acad. sci., 1957, 245, № 1, 77—80 (франц.)

Смесь р-ра 3 *г* 3-йод-4-(4'-метоксифенокси)-бензальдегида (РЖХим, 1955, 21341) в 15 *мл* бензола с 7,5 *г* $Al(изо\text{-}C_3H_7O)_3$ в 15 *мл* *изо*-C_3H_7OH нагревают (100°, 5 мин.), подкисляют 2 н. HCl, получают 3-йод-4-(4'-метоксифенокси)-бензиловый спирт (I), выход 75%, т. пл. 70° (из 50%-ного сп.). Действием PCl_5 в $CHCl_3$ I превращен в хлорид, выход 62%, т. пл. 64°, который с KCN в водн. спирте (кипячение, 4 часа) дает нитрил (II), выход 60%, т. пл. 78° (из CH_3COOH). Кипячением с NaOH в $CH_3OCH_2CH_2OH$ II омылен в 3-йод-4-(4'-метоксифенокси)-фенилуксусную к-ту, выход 74%, т. пл. 115° (из воды, pH 5—6), при кипячении с HJ (к-той) + + CH_3COOH (2,5 мин.) гидролизуется в 3-йод-4-(4'-оксифенокси)-фенилуксусную к-ту (III), выход 30%, т. пл. 109° (из разб. CH_3COOH). Действием йода на р-р III в спирте + NH_4OH получена 3-йод-4-(4'-окси-3'-йодфенокси)-фенилуксусная к-та (IV), выход 50%, т. пл. 113° (из NH_4OH после подкисления до pH 5), а действием йода на р-р IV — 3-йод-4-(4'-окси-3',5'-дийодфенокси)-фенилуксусная к-та, выход 50%, т. пл. 220°. Для синтеза 3-йод-DL-тиронина (V) исходят из 3-нитро-4-(4'-метоксифенокси)-бензальдегида; смесь 2,7 *г* его с 1,27 *г* N-ацетилглицина, 5 *г* CH_3COONa и 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ кипятят (1,5 часа), получают 3-нитро-4-(4'-метоксифенокси)-азлактон $C_{18}H_{14}O_6N_2$, выход колич., т. пл. 196° (из сп.), который при кипячении с водно-спирт. р-ром NaOH образует 3-нитро-4-(4'-метоксифенокси)-α-N-ацетиламинокоричную к-ту (VI), выход колич., т. пл. 198° (из сп.). При гидрировании VI в спирте + NH_4OH со скелетным Ni NO_2- превращается в NH_2-группу; продукт р-ции без очистки диазотируют $Ba(NO_2)_2$ в разб. H_2SO_4 (1 час. —5°) и выливают реакционную смесь в кипящий водн. р-р KJ, получают 3-йод-4-(4'-метоксифенокси)-α-N-ацетиламинокоричную к-ту (VII), выход 30%, т. пл. 165° (из сп.). При кипячении VII с HJ + P в CH_3COOH (1,5 часа, затем с добавлением HBr (к-ты), 2 часа) образуется V, вы-

ход 72%, т. пл. 239°. Для очистки **V** превращают в хлоргидрат его метилового эфира, т. пл. 104°.

В. Некрасов

8166. Происхождение простых феноловых эфиров в очищенных растительных маслах. Фудзита (精油中のフエノールエーテル類の起源·藤田安二), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1955, 25, № 11, 580—581 (японск.)

На основании рассмотрения литературных данных автор приходит к выводу, что первоисточником простых феноловых эфиров в очищ. растительных маслах является не лигнин, а скорее ароматич. альдегиды типа ванилина, сиреневого альдегида и др.

Л. Яновская

8167. Исследование производных хлорофилла. Фудзимори (フクロロイル誘導體に關する研究. 藤森榮二), 生產研究, Сэйсан кэнкю, 1955, 7, № 6, 21 (японск.)

К 50 *мл* 4×10^{-4} *М* р-ра хлорофилла в петр. эфире, полученного последовательной дробной экстракцией 40 *г* зеленых листьев, добавляют 2 *мл* 16 *М* $NH_2NH_2 \cdot H_2O$, получают гидразиды (**Iа** $R = OC_{20}H_{39}$, $R' = OCH_3$; **Iб** $R = R' = NHNH_2$; **Iв**). Приведены спектры видимого света для **I**.

Н. Швецов

8168. К исследованию хлорофиллов. Сообщение 131. Об алломеризации в ряду хлорофилла В и о винилпорфиринах ряда хлорофилла А. Фишер, Альберт (Über die Allomerisation in der Chlorophyll-b-Reihe sowie über Vinylporphyrine der Chlorophyll-a-Reihe. 131. Mitt. zur Kenntnis der Chlorophylle. Fischer Hans, Albert Adolf), Liebigs Ann. Chem., 1956, 599, № 3, 203—210 (нем.)

Исследование окисления (O_2 воздуха в среде лед. CH_3COOH) соединений ряда хлорофилла В (**I**) показало, что образование «фазы» Молиша и алломеризация (окисление в положении 10) протекают здесь, в основном, так же, как и в ряду хлорофилла А (**II**). Красно-коричневый енол **I** образуется в результате перемещения атома $H_{(10)}$ в 9-кетогруппу. В ряду **I** тенденция к алломеризации выражена меньше, чем в ряду **II**. Как и у **II**, способность **I** связывать O_2 изменяется под влиянием р-рителя. Винильная и формильная группы в положениях 2 и 3 оказывают лабилизирующее действие на атом $H_{(10)}$ комплексно связанный металл такого влияния не оказывает. Из 500 *мг* метилфеофорбида В (**III**) получено 450 *мг* аморфного алломеризованного **III** (**III-а**), дающего кристаллич. монооксим $C_{36}H_{38}O_8N_5$ (из ацетона-CH_3OH). Из 150 *мг* **IIIа** получено 130 *мг* его Zn-соли, дающей при удалении Zn 10-ацетоксифеофорбид В (**IV**), т. пл. > 300°; он же получен окислением феофорбида В (**V**) йодом в лед. CH_3COOH. Из 200 *мг* монооксима **IV** получено 70 *мг* неочищ. 10-оксифеофорбида В. Окислением **V** (O_2 воздуха) в абс. спирте получен 10-этоксифеофорбид В, переходящий (HJ $d = 1{,}96$, в среде CH_3COOH, 50°, 45 мин.) в 10-этоксипорфирин B_6. Синтезированы 2-винилпорфирины (выход 4—5%) действием $CrCl_2$ в абс. эфире, насыщ. HCl (газом), на 7,8-диоксихлорины или -диоксифорбиды; р-ция протекает без образования промежуточных продуктов. Получены: 2-винилхлорпорфирин E_6 (из триметилового эфира диоксихлорина E_6) и его триметиловый эфир (**VI**), т. пл. 230°; 2-винилфиллоэритрин (из диоксиметилфеофорбида А) и его метиловый эфир (**VII**), т. пл. 276°. При действии KOH в CH_3OH на диметиловый эфир 10-ацетокси-2-винилфеопорфирина A_5 (**VIII**) получены триметиловый эфир 2-винилфеопорфирина A_7 (**IX**) и пигмент с пурпуриновым спектром. При омылении **VIII** HCl (к-той) образуется 10-оксипроизводное; после очистки хроматографированием на Al_2O_3 и метилирования он дает **IX**. Из монометилового эфира 2-винилфеопорфирина A_7 действием конц. H_2SO_4 получен монометиловый эфир 2-винилхлорпорфирина E_5. Из свободного хлорина E_6 действием Ag_2O получен 2-винилхлорпорфирин E_5. Приведены спектроскопич. данные для **VI** и **VII**. Сообщение 130 см. Liebigs Ann. Chem., 1947, 559, 77.

Р. Топштейн

8169. Химическое исследование болезни черной гнилью батата. X. О кислотной летучей составной части темно-красного картофеля и химическом строении бататовой кислоты. Кубота, Ная. XI. Синтез фениланалога ипомеамарона. Мацуура. XII. О синтезе α-метил-γ-бензоилмасляной кислоты. Ная, Кубота. XIII. О синтезе DL-бататовой кислоты. Ная (甘藷黒斑病に關する化學的研究.第10報. 黒斑病甘藷の揮發酸性成分の檢索ならびにバタチン酸の構造について.久保田尚志, 納谷惠三. 第11報. イポメアマロンおよびその關連物質の合成. その2.イポメアマロンのフエニル類似體の合成. 松浦鎌男. 第12.報. α-メチルγベンゾイル酪酸の合成. 納谷 惠三, 久保田尚志,第 13 報 -dl-. バタチン酸の合成について. 納谷惠三), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 1, 86—90; № 2, 248—251; 252—254; № 5, 759—761 (японск.)

X. 300 *кг* больных черной гнилью клубней батата экстрагируют эфиром и после упаривания эфирного р-ра, обработки разб. H_2SO_4 и перегонки с паром из дистиллята выделяют 0,0005% *транс*-коричной к-ты и 0,0025% бататовой к-ты $C_{10}H_{12}O_4$ (**I**), т. пл. 88—89°, $[\alpha]D$ +17,5° (в сп.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 154—155° (из сп.); семикарбазон, т. пл. 177—178° (из сп.); *n*-бромфенациловый эфир, т. пл. 94—95° (из сп.). Доказывают, что **I** является α-метил-β-(3-фураноил)-масляной к-той. При озонолизе **I** получают α-метилглутаровую к-ту (**II**), т. пл. 81—82° (из бзл.), $[\alpha]D$ +19,2° (в сп.), строение которой доказано синтезом из диэтилового эфира α-метил-α-карбэтоксиглутаровой к-ты (**III**). 32,27 *г* диэтилового эфира метилмалоновой к-ты и 33,57 *г* этилового эфира β-бромпропионовой к-ты с C_2H_5ONa (из 4,26 *г* Na и 100 *мл* сп.) после 6 час. кипячения и разложения дают **III**, выход 87%. т. кип. 143—147°/8 *мм*. 43,6 *г* **III** кипятят с 400 *мл* HCl, 1 : 1, получают ±-форму **II**, выход 93%, т. пл. 77,5—78,5° (из бзл.).

Н. Швецов

XI. Синтезирован α-метил-α-(β-кетоизогексил)-α'-фенилтетрагидрофуран (**I**) — фенильный аналог ипомеамарона, выделенного из пораженного черной гнилью батата (смотри РЖХим, 1956, 6975). К взвеси порошка 4,4 *г* Na в 200 *мл* C_6H_7 добавляют по каплям (20 мин.) 37 *г* этилового эфира (ЭЭ) бензоилуксусной к-ты, кипятят 2 ч. 15 мин., добавляют по каплям 40 *г* ЭЭ β-бромметилкротоновой к-ты, кипятят 5 час., выделяют разгонкой ди-ЭЭ 2 метил-4-бензоилбутен-1-дикарбоновой-1,4 к-ты (**II**), выход 81,5%, т. кип. 160—165°/10^{-3} *мм*, $n^{13}D$ 1,5190; семикарбазон (СК), т. пл. 203—204° (из сп.). Кипятят 3 ч. 15 мин. смесь 30,6 *г* **II**, 0,5 *г* гидрохинона, 5 *мл* конц. H_2SO_4, 25 *мл* воды и 130 *мл* лед. CH_3COOH, упаривают в вакууме, разбавляют водой, извлекают эфиром, эфирный слой извлекают р-ром соды, щел. слой подкисляют, получают 11 *г* 2-метил-4-бензоилбутен 1-карбоновой-1 к-ты (**III**), т. пл. 123,5—124,5° (из CCl_4). Из эфира, помимо исходного **II**,

выделяют 1,5 *г* в-ва $C_{13}H_{14}O_3$ с т. пл. 91—92° (из CCl_4); СК, т. пл. 192,5° (разл.; из сп.). 6,5 *г* **III** этерифицируют эфирным CH_2N_2, эфир удаляют, добавляют 30 *мл* изопропанола и (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ (из 2,4 *г* порошка Al и 60 *мл* изопропанола), кипятят с отгонкой 5,5 часа, разлагают водой, извлекают эфиром, удаляют р-рители, остаток кипятят 1 час с 40 *мл* 1 н. NaOH и 80 *мл* спирта, удаляют спирт, извлекают эфиром, разгонкой выделяют α-(α-метил α-фенилтетрагидрофурил)-уксусную к-ту (**IV**), выход 80,8%, т. кип. 138—141°/10^{-3} *мм*, $n^{20}D$ 1,5300; метиловый эфир (МЭ) **IV** (получен с CH_2N_2 в эфире), т. кип. 95—97°/10^{-2} *мм*, $n^{20}D$ 1,5095. 1,7 *г* **IV** кипятят 1 час с 1,1 *г* $SOCl_2$ в 15 *мл* C_6H_6; выпаривают, растворяют в 15 *мл* C_6H_6. К *изо*-C_4H_9MgBr (из 5 *г* *изо*-C_4H_9Br, 0,85 *г* Mg и 20 *мл* эфира) добавляют при охлаждении понемногу 2,8 *г* $CdCl_2$, кипятят 5 мин., удаляют р-рители, добавляют 30 *мл* C_6H_6, отгоняют 10 *мл*, охлаждают и вводят приготовленный, как описано выше, бензольный р-р хлорангидрида **IV** (10 мин.), перемешивают 10 мин. при ~ 20°, кипятят 1 час, разлагают водой и HCl (к-та), разгонкой выделяют **I**, выход 45%, т. кип. 110—111°/10^{-3} *мм*, $n^{21}D$ 1,5022, $n^{22}D$ 1,5006; СК, т. пл. 122—123° (выделен хроматографированием на Al_2O_3, элюирование 1,5—5%-ным р-ром спирта в C_6H_6). В процессе работы получены ди-ЭЭ 2-метилбутен-1-дикарбоновой-1,4 к-ты (подобно **II**, но с использованием в качестве конденсирующего агента C_2H_5ONa, ~ 20°, 30 мин., 50°, 50 мин., кипячение 90 мин.), выход 54%, т. кип. 120°/2—3 *мм*, $n^{18,5}D$ 1,4560; 2-метилбутен-1-дикарбоновая-1,4-к-та (**V**) (кипячение ди-ЭЭ со спирт. NaOH 80 мин.), т. пл. 146—147° (из этилацетата); β-метиладипиновая к-та (гидрирование **V** в этилацетате с PtO_2, 20°, 760 *мм*), т. пл. 95—97° (из CCl_4); МЭ **III** (**III**, эфир CH_2N_2), т. пл. 57—59° (из петр. эф.), ЭЭ 2-метил-5-фенил-5-оксипентен-1-карбоновой к-ты (из МЭ **III** подобно **IV**), выход 75%, т. кип. 115—118°/0,025 *мм*, $n^{20}D$ 1,5170. Приведены данные ИК-спектра **I**, **II** и его СК, **III** и **IV**.

XII. **С целью последующего синтеза бататовой к-ты** (α-метил-γ-фуроилмасляной к-ты), выделенной из клубней батата, пораженного черной гнилью (см. сообщение X), проведен модельный синтез α-метил-γ-бензоилмасляной к-ты (**I**) конденсацией $C_6H_5COCH_2CH_2N(CH_3)_2$ (**II**) с $CH_3CH(COOC_2H_5)_2$ (**III**), с последующим гидролизом и декарбоксилированием образующегося $C_6H_5COCH_2CH_2C(CH_3)(COOC_2H_5)_2$ (**IV**). Попытки конденсации $C_6H_5COCH_2CHOC_2H_5$ с JCH_2CH_2-$CHOC_2H_5$ или с $BrCH_2(CH_3)_2CHCHOCH_3$ в присутствии C_2H_5ONa не дали положительного результата, также не прошла конденсация с $CH_2{=}C(CH_3)COOCH_3$ в условиях р-ции Михаэля. Не удалось провести и бензоилирование $C_2H_5OCOCH_2CH_2C(CH_3)(COOCH_3)_2$ посредством C_6H_5COCl в присутствии $(C_6H_5)_3CNa$. Смесь 5,9 *г* ацетофенона, 4 *г* $(CH_3)_2NH \cdot HCl$ и 1,5 *г* параформа (**V**) в 10 *мл* безводн. спирта кипятят 3 часа, добавляют 0,5 *г* **V**, кипятят еще 1,5 часа, получают хлоргидрат (ХГ) **II**, выход 43%, т. пл. 153—156° (из сп.); обработкой 13 *г* ХГ **II** р-ром 3 *г* NaOH в 5 *мл* воды и извлечением эфиром выделяют **II**, выход 84%, т. кип. 106—109/10 *мм*. Аналогично ХГ **II** и свободному **II** получены: $C_6H_5COCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ (**VI**), т. кип. 88—89°/8 *мм*, дает при р-ции с фенилгидразином (кратковременное нагревание в спирте в присутствии CH_3COOH) 1,3-дифенилпиразолин, т. пл. 152,5—153,5°; и ХГ **VI**, выход 38%, т. пл. 50—52° (из сп.). К 5,41 *г* ХГ **II** в 30 *мл* спирта при охлаждении добавляют по каплям 3,18 *г* $(CH_3)_2SO_4$ в 15 *мл* спирта, затем — смесь **III** и р-ра 1 *г* Na в 40 *мл* абс. спирта, кипятят 4 часа, фильтрат упаривают, добавляют воду, извлекают эфиром **IV**, выход 58,3%, т. кип. 166—174°/2 *мм*. 4,2 *г* кипятят 12 час. с 30 *мл* CH_3COOH и 30 *мл* конц. HCl, фильтрат выпаривают, растворяют в эфире, извлекают р-ром соды, из водн. р-ра подкислением осаждают **I**, выход 89%, т. пл. 71,5—72,5° (из разб. сп.). К смеси 3,16 *г* фенилвинилкетона, 4,16 *г* **III** в 20 *мл* безводн. диоксана добавляют 0,27 *г* порошка KOH, оставляют на 7 дней, извлекают эфиром **IV**, выход 42%, из которого по предыдущему получают **I**, семикарбазон, т. пл. 180,5—181° (из сп.); *п*-бромфенациловый эфир, т. пл. 74—75° (из сп.).

XIII. Осуществлен синтез DL-бататовой к-ты (3-(5'-карбокси-4'-метилвалероил)-фуран) (**I**). Оптически активная форма **I** с [α]D +17,5° (сп.) выделена из батата, пораженного черной гнилью (см. сообщение XII). 20,8 *г* β-фуранкарбоновой к-ты кипятят 9 час. в 160 *мл* C_6H_6 с 43 *г* $SOCl_2$, разгонкой выделяют хлорангидрид β-фуранкарбоновой к-ты (**II**), выход 87%, т. кип. 73—77°/52 *мм*, т. пл. 28—29°. Действием этилата магния (получен из 4,4 *г* Mg, 4 *мл* этанола в присутствии 0,6 *мл* CCl_4) на р-р 30,6 *г* диэтилового эфира малоновой к-ты в 16,5 *мл* спирта и 20 *мл* эфира (кипячение 4,5 часа) получен магниймалоновый эфир, к нему при охлаждении добавляют за 15 мин. 21,4 *г* **II** в 50 *мл* эфира, разлагают 20,4 *мл* конц. H_2SO_4 и 160 *мл* воды. После удаления р-рителей из органич. слоя остаток кипятят 6 час. с 40 *мл* лед. CH_3COOH и 4 *мл* конц. H_2SO_4, подщелачивают 20%-ным NaOH, получают β-фурилметилкетон (**III**), выход 86,2%, т. пл. 51,5—52° (из разб. сп.); семикарбазон, т. пл. 160—161° (из сп.). 7,6 *г* **III**, 5,6 *г* $(CH_3)_2NH \cdot HCl$, 3 *г* параформа, 20 *мл* спирта и 3 капли конц. HCl кипятят 3,5 часа, получают хлоргидрат 3-фурил-β-диметиламиноэтилкетона (**IV**), выход 63%, т. пл. 162,5—163,5° (из сп.). Из 5,1 *г* **IV** обработкой водн. р-ром 3 *г* NaOH выделяют свободный амин, растворяют его в 30 *мл* безводн. спирта и добавляют при т-ре от —3 до —6° по каплям к р-ру 3 *г* $(CH_3)_2SO_4$ в 30 *мл* безводн. спирта, затем вводят 4,15 *г* диэтилового эфира метилмалоновой к-ты и кипятят 4 часа, фильтруют, извлекают эфиром, разгоняют. Фракции с т. кип. 161—163°/2 *мм* (3 *г*) и с т. кип. выше 163°/2 *мм* (1,5 *г*) кипятят с 3 *мл* конц. H_2SO_4, 15 *мл* воды и 30 *мл* лед. CH_3COOH и получают **I**, выход 70—75%, т. пл. 106—107°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 171,5—172,5°; семикарбазон, т. пл. 170,5—171°; *п*-бромфенациловый эфир, т. пл. 109—110° (из сп.). Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 66288. Л. Яновская

8170. Строение флоионолевой и изофлоионолевой кислот. Сеоане, Рибас, Фандиньо (Constitution of phloionolic and isophloionolic acids. Seoane E., Ribas I., Fandiño G.), Chemistry and Industry, 1957, № 16, 490—491 (англ.)

Флоионолевая к-та, т. пл. 104°, и изофлоионолевая к-та, т. пл. 133°, является соответственно *трео*- и *эритро*-стереоизомерами 9,10,18-триоксиоктадекановой к-ты (**I**). Восстановление $LiAlH_4$ диметилового эфира *трео*-9,10-диоксиоктадекандиовой-1,18 к-ты (*трео*-**II**) и метилового эфира *трео*-**I** приводит в обоих случаях к *трео*-1,9,10,18-тетраоксиоктадекану (*трео*-**III**). При частичном гидролизе *трео*-**II** образуется монометиловый эфир, т. пл. 81—82°, который при действии $LiBH_4$ в эфире или Na в абс. спирте превращается в *трео*-I. Аналогично из *эритро*-II и метилового эфира *эритро*-I при восстановлении $LiAlH_4$ получают *эритро*-III. При действии $LiBH_4$ в сухом тетрагидрофуране из монометилового эфира *эритро*-9,10-диоксиоктадекандиовой-1,18 к-ты (т. пл. 112—114°) образуется *эритро*-I (см. РЖХим, 1957, 34558). А. Лютенберг

8171. Активные компоненты ***Digenea simplex*** **Ag и родственные соединения VI—IX. Строение каиновой кислоты. Уэно, Нава, Уэянаги Моримото, Накамори, Мацуока** (海人草有効成分ならび關連化合物の研究. VI-IX . Kainic Acid の構造研究 その 6-9 上農義雄，那波速男，上柳 次三郎，森本 告，中守律夫，松岡敏郎），藥學雜誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac.

Soc. Japan, 1955, 75, № 7, 828—832, 832—835, 836—840, 840—844 (японск.; рез. англ.)

VI. Йодметилат N-метилгидрокаининдиола (I) $C_{12}H_{26}O_2NJ$, т. пл. 194°, получают из диметилового эфира N-метилдигидрокаиновой к-ты (II) или из дигидрокаининдиола (III) через N-метилдигидрокаининдиол (IV) по схеме: II $\xrightarrow{LiAlH}$ IV $\xrightarrow{CH_3J}$ I $\xrightarrow{CH_3J}$ III $\xrightarrow{CH_2O,\ H_2}$ IV. I при расщеплении Ag_2O, Ag_2CO_3 или р-ром NaOH дает метин N-метилдигидрокаининдиола (V) $C_{12}H_{25}O_2N$. Так как V не поддается ни каталитич. восстановлению, ни озонолизу, он, по-видимому, является не метином с двойной связью, образующимся при нормальном гофмановском расщеплении, а соединением с эпоксисвязью. На второй стадии гофмановского расщепления Ag_2O V превращается в метйодидметин (VI) $C_{13}H_{28}O_2NJ$, т. пл. 179 ~ 180°, затем происходит расщепление с выделением триметиламина и образуются две фракции: (а), т. кип. 115°/20 *мм*, и главная фракция (б), т. кип. 120~122°/20 *мм*. Обе фракции имеют состав $C_{10}H_{18}O_2$. По кривым ИК-спектров установлено, что **а** является N-соединением с двумя оксидными кольцами, образующимися при двухстадийном расщеплении; **б** состоит главным образом из N-соединения, образующегося при нормальном гофмановском расщеплении. При озонолизе **б** образуются CH_2O и кетоноподобное соединение, т. кип. 130 ~ 135°/20 *мм*. На основании полученных результатов, а также результатов предыдущих работ предполагается, что дигидрокаиновая к-та (VII) имеет строение 2-карбокси-2- (или 1-)-карбоксиметил-4-изопропилпирролидина.

VII. С целью превращения каиновой к-ты в более простое соединение, чтобы подвергнуть его дальнейшему расщеплению, заменили карбоксил на CH_3-группу. Дигидрокаининдиол через N,O,O-тритозилдигидрокаининдиол, т. пл. 120°, превратили в дийод-N-тозилдигидрокаинин $C_{17}H_{25}O_2SJ_2$. Диметиловый эфир N-бензилдигидрокаиновой к-ты $C_{19}H_{25}O_5N$, т. пл. 94°, полученный из хлоргидрата диметилового эфира дигидрокаиновой к-ты, восстанавливают в N- бензилдигидрокаининдол $C_{17}H_{27}O_2N$, т. кип. 188°/2 *мм*, затем превращают действием $SOCl_2$ в хлоргидрат дихлор-N-бензилдигидрокаинина $C_{17}H_{26}NCl_3$, т. пл. 186°. Дегалоидирование пробовали производить различными методами, но опыты были неудачны. IV хлорируют в хлоргидрат дихлор-N-метилдигидрокаинина (VIII). VII восстанавливают Zn-пылью в кислой среде, затем обрабатывают щелочью. Полученное при этом масло (IX), т. кип. 86°/16 *мм*, восстанавливают с катализатором в N-метилметилэтилизопропилпирролидин $C_{11}H_{23}N$, т. кип. 91°/16 *мм*, $[\alpha]^{18}D$ +40°; пикрат, т. пл. 94°; йодметилат (X), т. пл. 197°. На основании результатов озонолиза, каталитич. восстановления и ИК-спектров предполагается, что IX является N-метилметилвинилизопропилпирролидином. Дигидрокаининдиол восстанавливают при высоких т-ре и давлении с меднохромовым катализатором в спирт. р-ре. Получают два в-ва: а) N-этилметилэтилизопропилпирролидин, т. кип. 75—80°/22 *мм*, образуется при N-этилировании этанолом; б) $C_{12}H_{25}ON$, т. кип. 140—145°/27 *мм*, в нем одна из CH_2OH-групп осталась незатронутой при этой р-ции. N-метилдигидрокаининдиол в аналогичных условиях (в CH_3OH-р-ре) дает N-метилметилэтилизопропилпирролидин (Xa) $C_{17}H_{26}O_7N_4$, т. кип. 90—95°/21 *мм*, который образует пикрат, т. пл. 124 ~ 125°, и йодметилат Xa, т. пл. 187°, $[\alpha]^{17}D$ +5°. Предполагается, что Xa рацемизировался в процессе восстановления при высоких т-ре и давлении.

VIII. Йодметилаты **X**, **Xa** N-алкилметилпирролидиновых соединений при расщеплении Ag_2O образуют метины: (XI), т. кип. 84°/16 *мм*, $[\alpha]^{15}D$ +14,5°, и (XIa), т. кип. 85—86°/21 *мм*. XI окисляется озоном в диметиламинокетоновое соединение (XII), т. кип. 105 ~ 106°/19 *мм*, $[\alpha]^{16}D$ +30°, которое образует семикарбазон, т. пл. 115 ~ 116°, $[\alpha]^{15}D$ −27,5° (CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ −38° (этилацетат); пикрат, т. пл. 106 ~ 108°, $[\alpha]^{19}D$ +17° (CH_3OH), а XIa в N-диметиламинокетон (XIIa), т. кип. 100 ~ 104°/19 *мм*, образует семикарбазон, т. пл. 109 ~ 110°, $[\alpha]^{20}D$ 0° (CH_3OH или $CH_3COOC_2H_5$); пикрат, т. пл. 114 ~ 115°, $[\alpha]^{18}D$ 0° (CH_3OH). Оба семикарбазона имеют идентичные кривые ИК-спектров в CCl_4, следовательно, **XIIa** является рацематом **XII**. Сиропообразный йодметилат **XI** и йодметилат (XIII) $C_{13}H_{30}NJ$,

$(CH_3)_2CH$ — OH — CH_2COOH ; O, NH, O *A*

т. пл. 207°, дигидрометинового соединения (XIV), т. кип. 85—86°/16 *мм* (полученного каталитич. восстановлением X) при расщеплении Ag_2O или конц. NaOH не дали ожидаемых соединений. Из реакционной массы регенерируются **XII** и **XIV**. Эти результаты подтверждают сделанный ранее вывод, но недостаточны для окончательного решения вопроса о том, которая из предложенных в предыдущей статье ф-л является правильной. Приведены кривые ИК-спектров XII и XIIa.

IX. При окислении VII CrO_3 образуется карбоксиметилизопропилмалеинимид (XV) $C_9H_{11}O_4N$, т. пл. 171°, и небольшое кол-во CH_3COOH и $(CH_3)_2CHCOOH$. При каталитич. восстановлении XV образуются два изомера имида карбоксиметилизопропилянтарной к-ты (XVI) $C_9H_{13}O_4N$, т. пл. 146°, и (XVIa), т. пл. 93—95°. При омылении **XVI** и **XVIa** образуется изопропилтрикарбаллиловая к-та (XVII), т. пл. 170° (из **XVIa** с выделением NH_3). Строение **XV**, **XVI** и **XVII** установлено по кривым УФ спектров и свойствам этих соединений. **XV** и **XVII** получены по следующему методу: VII $\xrightarrow{CrO_3}$ [XVI → *A*] → 2-метил-4-изопропил-3,5-дикарбоксиметилпиррол $\xrightarrow{CrO_3}$ XV $\xrightarrow{H_2}$ XVI; XVIa $\xrightarrow{20\%\ KOH}$ XVII. Из диэтилового эфира фумаровой к-ты и диэтилового эфира изопропилмалоновой к-ты получен триэтиловый эфир α-этоксикарбонил-α-изопропилкарбаллиловой к-ты, который затем переведен в **XVII**, **XV** и **XVII** идентифицированы по т-рам плавления смешанных проб и кривым ИК-спектров. Обсуждается механизм образования **XV**. На основании результатов всех работ этой серии сделан вывод, что каиновая к-та имеет строение 2-карбокси-3-карбоксиметил-4-изопропенилпирролидина. Приведены кривые УФ-спектров **XV**, **XVI**, **XVIa** и ИК-спектров **XVI**, **XVII**. Сообщение V см. РЖХим, 1958, 4811. Резюме авторов

8172. Изучение действующих составных частей *Digenea simplex* Ag. X. α-Аллокаиновая кислота. Мураками, Такэмото, Тэй, Дайга, Такаги. **XI. Строение α-аллокаиновой кислоты.** Мураками, Такэмото, Тэй, Дайго. **XII. Стереохимия каиновой кислоты и α-аллокаиновой кислоты.** Такэмото, Тэй, Дайго (海人草有効成分の研究. 第10報. α-アロカイニン酸について. 村上信三, 竹本常松, 鄭然昌, 醍醐晴二, 高木信也. 第11報. α-アロカイイニン酸の構造について. 村上信三, 竹本常松, 鄭然昌. 醍醐晴二. 第12報. カイロン酸並びにα-アロカイニン酸の立體構造 竹本常松, 鄭然昌, 醍醐 晴二), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, 75, № 10, 1252—1255; 1255—1257; 1956, 76, № 3, 298—300 (японск.; рез. англ.)

X. Из *Digenea simplex* Ag. выделена α-аллокаиновая к-та (I), $C_{10}H_{15}O_4N$, т. пл. 237 ~ 238° (разл.), $[\alpha]^{15}_D$ +6,7°. I была превращена в N-ацетил-α-аллокаиновую к-ту, т. пл. 185°, дигидро-α-аллокаиновую к-ту (II) (дигидро-α-изокаиновая к-та), т. пл. 249 ~ 250° (разл.),

α-изокаиновую к-ту, т. пл. 253° (разл.), и β-аллокаиновую к-ту, т. пл. 240° (разл.). Приведены кривые ИК-спектров I и ее производных.

XI. I и II при сухой перегонке с Zn-пылью образуют изопропилпиррол, т. кип. 64°/12 *мм*, и циклич. дилактам α-карбокси-β'-изопропилпиррола, т. пл. 157°. II при окислении CrO_3 дает карбоксиметилизопропилмалеинимид, т. пл. 171—173°. При озонолизе I образуется метилкетоновое соединение, т. пл. 213° (разл.), $C_9H_{13}O_3N$ и CH_2O. Полученные результаты подтверждают предложенное Моримото (РЖХим, 1957, 30550) строение I: 2-карбокси-3-карбоксиметил-4-изопропенилпирролидин. Приведены кривые ИК-спектров полученных соединений. Г. Челпанова

XII. Обработка каиновой к-ты (III) HCl или Br-водой приводит к лактону III или бромкаиновой к-те, та же обработка I не приводит к лактону и образуется лишь оксикислота. Авторы считают, что $HOOCCH_2$- и $(CH_3)_2CH$-группы имеют в III *цис*- и в I *транс*-конфигурацию. Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 71819. Р. Т.

8173. **Порфирины в гильсоните. Сугихара, МакГи** (Porphyrins in gilsonite. Sugihara James M., McGee Lloyd R.), J. Organ. Chem., 1957, 22, № 7, 795—798 (англ.)

Из асфальтита гильсонита (Г) экстракцией этилацетатом, затем обработкой HBr выделен кристаллич. порфирин $C_{32}H_{36}N_4$, (I), идентичный с дезоксофиллоэритроэтиопорфирином (II) или его изомером. Видимые спектры I и синтетич. II одинаковы. Показано, что I находится в Г в виде комплекса с 2-валентным Ni, разлагаемого HBr (к-той); содержание I в Г 0,03%. Результаты хроматографии порфириновой фракции на $CaCO_3$ указывают на возможное присутствие в Г также дезоксофиллоэритрина. Детально описан метод выделения I. Приведены данные видимых спектров I и его Ni-комплекса, ИК-спектра I. Л. Нейман

8174. **О горьких веществах хмеля. Сообщение XI. К вопросу о выяснении строения и синтезе природных лупулонов и их гексагидропроизводных. Ридль, Никль** (Zur Konstitutionsaufklärung und Synthese der natürlichen Lupulone und ihrer Hexahydro-Derivate. XI. Mitteilung über Hopfenbitterstoffe. Riedl Wolfgang, Nickl Josef), Chem. Ber., 1956, 89, № 8, 1863—1875 (нем.)

Описанный ранее «гексагидролупулон», т. пл. 141° является гексагидроколупулоном, т. е. гексагидроизобутиролупуфеноном (I). Смеси лупулонов (Л) из немецкого и американского хмелей содержат, кроме лупулона (II) и колупулона (III), по-видимому, адлупулон, т. е. α-метилбутиролупуфенон (IV); в американском хмеле содержится еще, по-видимому, β-метилвалеролупуфенон (V). Истинный гексагидролупулон (VI), т. пл. 110—111°, и гексагидропроизводные аналогов II получены каталитич. гидрированием с PtO_2 синтетич. и природного II и его аналогов, а также полным синтезом, основанным на введении изоамильных групп в ядро соответствующих флорацилфенов, получаемых описанным ранее методом (см. сообщение X. РЖХим, 1957, 54332). Тем самым окончательно выяснено строение Л и их гексагидропроизводных. Общий выход Л из американского хмеля 7,5%, из немецкого 4,2%. Синтезированы: флор-α-метилбутирофенон (VII), выход 31%; флор-β-метилвалерофенон (VIII), выход 32%, т. пл. 129—130° (из эф.-петр. эф); II, III, IV (из VII), выход 5,7%, т. пл. 89,5—90°, и V (из VIII), выход 8,1%, т. пл. 90.5—91° (оба — из разб. CH_3COOH или водн. CH_3OH). Гексагидро-IV, выход 82%, т. пл. 111—112° (из водн. CH_3OH, затем из гексана), гексагидро-V, выход 75%, т. пл. 102,5—103°, гексагидропропиолупуфенон, выход 92%, т. пл. 144°. Триалкилированием флорацилфенонов в ядре получены: I, VI (выход 23,4%); гексагидро-IV (17%), гексагидро-V (11,5%) и 1-ацетил-3,3,5-три-(β-метилбутил)-циклогексадиен - 1.5-диол-2.6-он-4 (17%), т. пл. 112—113° (из водн. CH_3OH. Из частично гидрированного ($PdCl_2$) синтетич. II моноалкилированием получены VI выход 7,5%, и 1-изовалерил-3,5-диизоамил-3 -(β-метилбутил)-циклогексадиен-1,5-диол-2,6-он-4, выход 6,8%, т. пл. 102—103° (из водн. CH_3OH). Приведены кривые УФ-спектров I, III и VI. Р. Тонштейн

8175. **Структуры синигрина и синальбина; ферментативная перегруппировка. Этлингер, Ландин** (The structures of sinigrin and sinalbin, an enzymatic rearrangement. Ettlinger Martin G., Lundeen Allan J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 16, 4172—4173 (англ.)

Предложено общее строение анионов глюкозидов горчичных масел (ГГМ): $RC(SC_6H_{11}O_5)=N—OSO_3—$; оно доказано для синигрина (I, R = $H_2C=CHCH_2—$) и синальбина (II, R = n-$HOC_6H_4CH_2$). Для R- и $—OSO_3$-групп принимается анти-положение. II изучался в виде безводн. тетраметиламмониевой соли, т. пл. 191—192° (разл.), $[\alpha]^{35}D$ — 19° (вода). Со скелетным Ni в воде I образует *н*-бутиламин, выход 47%, а II — тирамин, выход 37%. При кислотном гидролизе I дает винилуксусную к-ту, II — *n*-оксифенилуксусную к-ту; в обоих случаях получается также NH_2OH, выход 50—90%. Из прогоитрина (РЖХим, 1957, 77225) выход NH_2OH 67%. Выводы: производные NH_2OH могут накапливаться в высших растениях; выяснено скелетное сходство аминокислот и ГГМ; при ферментативном гидролизе ГГМ происходит миграция R к N. А. Лютенберг

8176. **Исследование растений семейства *Rutaceae* из Гонконга. Часть I. Флавоноидные гликозиды видов *Zanthoxylum* и распространение в природе оптически активного гесперетина. Артур, Гуй, Ма** (An examination of the *Rutaceae* of Hong Kong. Part I. Flavonoid glycosides from *Zanthoxylum* species and the occurrence of optically active hesperetin. Arthur H. R., Hui W. H. (Miss), Ma C. N.), J. Chem. Soc., 1956, March, 632—635 (англ.)

Из коры *Zanthoxylum Avicennae* CH_3OH экстрагированы гидрат гесперидина (I), т. пл. 260° (50%-ный водн. C_5H_5N, разл., вакуум) (Zemplen, Bognar, Ber., 1943, 76, 773) и гидрат диосмина (II), т. пл. 280° (водн. C_5H_5N, разл. вакуум). I и II идентифицированы сравнением с известными образцами. Из коры *Z. cuspidatum* выделен I, а из коры корневищ *Z. nitidum* — II. При гидролизе I NaOH образуется изоферуловая к-та. Установлено, что при гидролизе I разб. H_2SO_4 и H_2SO_4 с этиленгликолем образуется почти с колич. выходом смесь (±)-гесперетина (III) и (—)-гесперетина (IV). Из этой смеси фракционной кристаллизацией выделены III, т. пл. 226—228; и IV, т. пл. 216—218°, $[\alpha]^{27}D$ —37,6° (*c* 1,80, сп.). Получены производные III: 7,4'-диметиловый эфир (*c* CH_2N_2), т. пл. 132—133°; оксим, т. пл. 227—228° (разл.); триацетат, т. пл. 139—141° (CH_3OH). Производные IV: 7,4'-диметиловый эфир, т. пл. 149—151°, $[\alpha]^{28}D$ — 35.6° (*c* 1,04, $CHCl_3$); оксим, т. пл. 219—220° (разл.), $[\alpha]^{27}D$ — 16,1° (*c* 0,40, сп.); триацетат, т. пл. 130—132, $[\alpha]^{26}D$ + 21,1° (*c* 1,28; $CHCl_3$). III, IV и их производные с Mg и HCl в CH_3OH дают ярко-красное окрашивание. IV при нагревании в запаянной трубке с этиленгликолем рацемизируется в III, идентифицирован по т-ре плавления смешанной пробы (СП) 225—227°. Из триацетата I с N-бромсукцинимидом и перекисью бензоила по методу Баннерджи, Сешадри (Proc. Indian Acad. Sci., 1952, 36, A, 138) и Лоретта, Гейдпе, Уондера (J. Organ. Chem., 1951, 16, 930) получен диосметин, идентифицирован по СП 250—253°. Из результатов работы следует, что I является β-7-рутинозидом IV. Г. Челпанова

8177. **Эфирное масло из *Artemisia Carpillaris* Thunb. IV. Противогрибковое действие эфирных масел, 4. Ан-**

тимикробный спектр капиллина. Имаи, Икэда, Танака, Сугивара (カワラヨモギの精油に關する研究. 第4報.精油の抗カビ性.その4. カピリンの抗菌スペクトラム. 今井統雄, 池田信一, 田中喜一郎, 菅原眞一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 7, 862—863 (японск.; рез. англ.)

При изучении антибактериального спектра капиллина (I) установлено, что I вполне эффективен in vitro против дерматофитов и различных фитопатогенов. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 77216.

Chem. Abstrs, 1956, № 21, 16046e. K. Kitsuta

8178. **Красящие вещества коры** ***Pinus Ponderosa*. Часть I. Керт, Раманатхан, Венкатараман** (The colouring matters of *Ponderosa* pine bark: Part 1. Kurth E. F., Ramanathan Y., Venkataraman K.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B-C) 15**, B139—B146 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 78264.

8179. **Компоненты липидов туберкулезной палочки: Часть VII. Синтез (+) = 2 (L) : 4 (L)-диметилдокозановой кислоты — продукта окисления миколипеновой кислоты. Фрей, Полгар** (Constituents of the lipids of tubercle bacilli. Part VII. Synthesis of (+)-2 (L): : 4 (L)-dimethyldocosanoic acid, an oxidation prodult of mycolipenic acio. Fray G. I., Polgar N.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2036—2041 (англ.)

Синтезом (+)-2 (L), 4 (L)-диметилдокозановой к-ты $CH_3(CH_2)_{17}CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)COOH$ (I) доказано, что продукт окисления миколипеновой к-ты идентичен I. Этиловый эфир L-(+)-2-метилпентен-4-овой к-ты (II, к-та), полученный из аллилхлорида и этилметилмалоната (Arkiv kemi, 1946, 23A, № 15) подвергали щел. омылению, после подкисления р-р экстрагировали эфиром и осадок декарбоксилировали при 160—170°, получили II. Из II восстановлением с $LiAlH_4$ получили L-(—)-2-метилпентен-4-ол-4 (III). Толуол-*п*-сульфонат III или лучше йодопроизводное III р-цией с Na-этилметилмалонатом превращали в промежуточный малоновый эфир, после его омыления получали промежуточный полуэфир. При декарбоксилировании последнего получили смесь этиловых эфиров 2,4-L-диметилгептеновой к-ты (IVа и IVб, к-ты). Омылением эфира получали смесь левых и правых стереоизомеров IVа и IVб. В смеси преобладал изомер IVа, правовращающий, для его выделения применяли кристаллизацию хининовых солей. Полученную IVа (+)-2-(L), 4-(L)-диметилгептеновую к-ту, $[\alpha]D + 19{,}9°$, р-цией с HBr в присутствии мононадфталевой к-ты превратили в бромкислоту CH_2Br-$(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)COOR$ (V, R = H). Р-цией с CH_2N_2 бромкислоту превращали в метиловый эфир (V, R = CH_3), который с NaJ давал соответствующее йодопроизводное. Р-ция последнего с метиловым эфиром 3-кетогексадекановой к-ты в присутствии K_2CO_3 с последующим гидролизом и расщеплением дало кетокислоту $CH_3(CH_2)_{12}CO(CH_2)_4CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)COOH$, которую превращали в метиловый эфир. Последний после восстановления по Клемменсену и гидролиза дал к-ту с $[\alpha]D + 5°$, причем частичная рацемизация происходила во время восстановления у $C_{(2)}$. После повторной кристаллизации хининовой соли выделили I, $[\alpha]D+ + 7{,}4°$; получен *п*-бромфенациловый эфир I, т. пл. 71°. Соответствующие цифры для продукта окисления миколипеновой к-ты + 7,1 и 69°. Рентгеноструктурный анализ также подтвердил идентичность I и продукта окисления. Ч. VI см. РЖХим, 1957, 74592. А. В.

8180. **Синтез миколипиновой кислоты. Миллин, Полгар** (The synthesis of mycolipenic acid. Millin D. J., Polgar N.), Proc. Chem. Soc., 1957, Apr., 122 (англ.)

В предыдущей работе (см. пред. реф.) сообщалось о синтезе (+)-2 (L), 4 (L)-диметилдокозановой к-ты (I), идентичной с продуктом окисления миколипиновой к-ты (II). Восстановление I $LiAlH_4$ дало (—)-2 (L), 4 (L)-диметилдокозанол-1. Конденсация соответствующего йодида, полученного как эфир *п*-толуолсульфокислоты с Na-производным этилового эфира этилмалоновой к-ты, с последующим гидролизом и декарбоксилированием привела к 2 : 4 (L) : 6 (L)-триметилтетракозановой к-те (III). Бромирование III по методу Гелля — Фольгарда — Зелинского с последующей р-цией бромида α-бромкислоты с CH_3OH и дегидробромирование полученного бромэфира пиридином привело к *транс*-изомеру метилового эфира (+)-2,4(L),6(L)-триметилтетракозеновой-2 к-ты, идентичного с метиловым эфиром II, полученным этерификацией смеси правовращающих к-т липидов туберкулезных бацилл, фракционированием метиловых эфиров на колонне Подбильняка с последующим удалением эфиров с нормальной цепью в виде комплексов с мочевиной и повторной хроматографией эфирной фракции, т. кип. 230° 2 *мм* на Al_2O_3 ИК-спектры соответствующих к-т также идентичны. Л. Акс̌анова

8181. **О пигментах из** ***Morus alba*. Спада, Камерони, Барнабей** (Sui pigmenti del *Morus alba*. Spada Alberto, Cameroni Riccardo, Bernabei Maria Teresa), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 1-3, 46—55 (итал.)

600 *г* измельченной древесины *Morus alba* извлекают 7 × 2 *л* водой (кипячение каждый раз по 2 часа), объединенные экстракты упаривают при т-ре не выше 40° (вакууме), фильтрат экстрагируют эфиром. Остаток после удаления эфиром хроматографич. путем (колонка 4,6—6,5 *см* с $CaSO_4$, р-ритель *н*-бутанол) разделяют на две фракции. Из первой (желтая полоса в УФ-свете, вымывание смесью *н*-бутанол-CH_3COOH, 6 : 4) выделяют морин (3,5,7,2'-пентаоксифлавон (I)), очищен хроматографией на колонке (3,5 × 50 *см*) на кислом Al_2O_3 (pH 4,5), р-ритель *н*-бутанол, насыщ. водой, и фильтрованием р-ра K-соли I через колонку с амберлитом IRC 50(H), выход I 0,30% от веса древесины. Вторая фракция (синяя полоса в УФ-свете, вымывание *н*-бутанолом) оказалась 2,4,6,4'-тетраоксибензофеноном (II), выход 0,38% от веса древесины, II очищен хроматографией на кислом Al_2O_3. Многократной хроматографией на бумаге неочищ. II удалось выделить также 2,4,6,3',4'-пентаоксибензофенон (III). Идентичность I подтверждена сравнением I, его пентаацетильного и пентаметильного производных с заведомыми образцами, УФ-спектрами, окислением I (NaOH 230°, 10 мин.) с образованием β-резорциловой к-ты и флороглюцина (IV) (идентифицированы хроматографией на бумаге); хроматографией на бумаге и определением характерных R_f. Идентичность II подтверждена УФ-спектром, значением R_f и щел. плавлением с образованием *п*-оксибензойной к-ты и IV. Идентичность III подтверждена значением R, щел. плавлением с образованием протокатеховой к-ты и IV. Л. Яновская

8182. **Тиоктовая кислота, ее химия и энергетика. Суннер** (Tioktansyra, kemi och energetik. Sunner Stig), Svensk kem. tidskr., 1955, 67, № 11, 513—522 (швед.)

Обзор. Библ. 27 назв.

8183. **Сравнение изолихенина и лихенина из исландского мха —** ***Cetraria islandica*. Чанда, Херст, Маннерс** (A comparison of isolichenin and lichenin from iceland moss *(Cetraria islandica)*. Chanda N. B., Hirst E. L., Manners D. J.), J. Chem. Soc., 1957, May, 1951—1958 (англ.)

Изолихенин (I) и лихенин (II) охарактеризованы метилированием и окислением с помощью $NaJO_4$. Линейная молекула I содержит 42—44 остатка глюкозы (III) и 60% α-1,3- и 40% α-1,4-глюкозидных связей, $[\alpha]^{15}D$ +255° (*c* 1; вода), золы 0,32%. Ацетат I, $[\alpha]^{16}D$ + 160° (*c* 1,04; хлф.) η^{20}_{sp}/c 0,02254 (*c* 1,055; хлф.). При

кислотном гидролизе I образуется лишь III. β-Амилаза ячменя или соевых бобов не действует на I, отсюда следует, что α-1,3-глюкозидные связи расположены вблизи невосстанавливающего конца молекулы. II является линейным полимером β-III с 1,3- и 1,4-связями, содержит 62 остатка III, $[\alpha]D$ + 8° до +10° (*c* 1,0; 1 н. NaOH), золы 0,23—0,88%. При частичном гидролизе II разб. к-той или препаратами β-глюкозидазы получают III, целлобиозу, ламинарибиозу и высшие олигосахариды. Ацетат II, $[\alpha]^{16}D$ —34° (*c* 1,0; хлф.). А. Л.

8184. **Диоспирол, составная часть** *Diospyros mollis*. **Лодер, Монголсук, Робертсон, Уолли** (Diospyrol, a constituent of Diospyros mollis. Loder J. W., Mongolsuk S., Robertson Alexander, Whalley W. B.), J. Chem. Soc., 1957, May, 2233—2237 (англ.)

Из плодов *D. mollis* выделен легко окисляющийся диоспирол $C_{22}H_{18}O_4$ (I), т. пл. 251—257° (разл., из CH_3OH). Производные I: тетра-О-метилдиоспирол (II), т. пл. 232° (из бзл.), возгоняется при 250°/0,01 *мм*; тетра-О-ацетилдиоспирол (III), т. пл. 233° (из бзл.-сп.), возгоняется при 240°/0,01 *мм*; тетрабром-II, т. пл. 310° (из бзл.). Окисление кипящего р-ра II в CH_3COOH с помощью H_2O_2 приводит к ди-О-метилдиоспирохинону $C_{20}H_8O_4(CH_3)_2(OCH_3)_2$ (IV), т. пл. 250° (разл.; из CH_3COOH, затем из толуола). При восстановительном ацетилировании IV образуется тетра-О-ацетилди-О-метилдиоспирохинол $C_{30}H_{24}O_8(OCH_3)_2$ (V), т. пл. 242° (из CH_3OH). По данным УФ-спектров I является 1(7),8,1'(7')8'-тетраокси-3,3'диметилдинафтилом-2,2'. Синтезирован изомер II — 4,8,4',8'-тетраметокси-3,3'-диметилдинафтил-2,2' (VI). Проведена конденсация *o*-$CH_3OC_6H_4CHO$ в C_6H_6 с этиловым эфиром метилянтарной к-ты в присутствии NaH и спирта; при циклизации полученного неполного этилового эфира β-2-метоксибензилиден-α-метилянтарной к-ты кипячением с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa образуется этиловый эфир 4-ацетокси-8-метокси-3-метилнафтойной-2 к-ты, т. пл. 112° (из CH_3OH или петр. эф.). Его гидролиз приводит к 4-окси-8-метокси-3-метилнафтойной-2 к-те, т. пл. 244° (из CH_3COOH), метилированием которой получен метиловый эфир 4,8-диметокси-3-метилнафтойной-2 к-ты (VII), т. пл. 110° (из петр. эф.). При кипячении VII с $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ в спирте образуется гидразид $C_{14}H_{16}O_3N_2$, т. пл. 211° (из сп.), обработкой его спирт. р-ром HCl, затем C_2H_5ONO в спирте, с последующим кипячением получен 4,8-диметокси-3-нафтиламин-2 (VIII), т. пл. 90° (из петр. эф. и возгонки в вакууме). Р-р VIII диазотируют, затем обрабатывают р-ром KJ и выделяют 3-йод-1,5-диметокси-2-метилнафталин (IX), т. пл. 98° (из водн. сп.). Из IX с Cu-бронзой и кристаллич. J_2 (5 час., 210°) получают VI, т. пл. 176° (из CH_3OH). Окислить VI до хинона не удалось. Приведены данные УФ-спектров II, III, IV, V, VI, затем 1,1'-диметоксидинафтила-2,2', 2,2'-диметоксидинафтила-1,1', 1,4,1',4'-тетраацетоксидинафтила-2,2' и 2,2'-динафтахинона-1,4). А. Лютенберг

8185. **Антохлорные пигменты** *Coreopsis tinctoria*. **Симокориама** (Anthochlor pigments of *Coreopsis tinctoria*. Shimokoriyama Masami), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 1, 214—220 (англ.)

Из цветов *Coreopsis tinctoria* (*C. t.*) выделены два кристаллич. антохлорных пигмента: 4'-глюкозидокси-2',3',3,4-тетраоксихалкон (мареин (I) и 6-глюкозидокси-7,3',4'-триоксиаурон (маритимеин) (II). I легко изомеризуется в флавономареин (III), выделенный в кристаллич. состоянии. Исследовано распределение I, II, III и некоторых других в-в в различных частях цветов. 850 *г* лепестков цветов *C. t.* последовательно кипятят по 10 мин. с 4, 3, 4 и 2 *л* 95%-ного этанола, экстракт упаривают в вакууме до 250 *мл*, 4—5 раз извлекают эфиром для удаления каротиноидов, 10 раз извлекают этилацетатом, вытяжку выпаривают, растворяют в 200 *мл* горячей воды. Через несколько дней выпадает аморфный I, из маточного р-ра выпадает полукристаллич. смесь I и III, после дальнейшего упаривания маточного р-ра из него выделяется II. Выход I 5,9 *г*; II 0,4 *г*; III 2,9 *г*. Остаток упаривают досуха и ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ и пиридином. Выход ацетата II 0,4 *г*, ацетата III 0,9 *г* (разделены фракционной кристаллизацией из этанола); Т. пл. I 130—132° (вспучивание) (из 50%-ного сп.); т-ра плавления октаацетата I 162—165° (из 50%-ного сп.); т. пл. III 237—243° (из 30-кратного по весу кол-ва 50%-ного сп.), т-ра плавления гептаацетата III 194—198° (из сп., $(CH_3CO)_2O$ + пиридин). Гидролиз III 4%-ной H_2SO_4 дает глюкозу и 2',3',4',3,4-пентаоксихалкон (оканин) (IV). После разбавления маточного р-ра от IV водой из него кристаллизуется флаванон, по строению соответствующий IV (V), т. пл. 129—132° (вспучивание) (из 10%-ного сп.). Гидролиз I (4%-ной H_2SO_4, 100°) дает IV и V. Ацетилирование IV ($(CH_3CO)_2O$, пиридин, 20°) дает тетраацетат IV, т. пл. 168—173° (из сп.). В тех же условиях из V получается тетраацетат V, т. пл. 120—122° (из 50%-ного сп.). При стоянии р-ра 1 *г* I в 25 *мл* 50%-ного спирта с 0,16 *г* $NaHCO_3$ (10 мин., 100°, 7 дней, 20°) I превращается в II. Ацетилирование II ($(CH_3CO)_2O$ и пиридин) дает гептаацетат II, т. пл. 207—210° (из сп.). Гидролиз II как под действием разб. H_2SO_4, так и эмульсина дает 6,7,3',4'-тетраоксиаурон (маритиметин) (VI), т. пл. 280—292° (разл.; из воды); тетраацетат VI (20°, $(CH_3CO)_2O$, пиридин), т. пл. 190—192° (из сп.). Метилирование VI (диметилсульфат и NaOH) дает тетраметил-VI, т. пл. 156—157° (из водн. сп.); метилирование II дает гептаметил-II (VII), т. пл. 118—120° (из водн. сп.). Гидролиз VII (4%-ный р-р H_2SO_4 в 50%-ном спирте, 100°, 2 часа) дает 7,3',4'-триметил-VI (VIII), т. пл. 198—204° (из 50%-ного сп.). Ацетилирование VIII дает 6-ацетат VIII, т. пл. 165—168° (из сп.). Экстракт *C. t.* был хроматографирован на бумаге, р-ритель бутанол-I : CH_3COOH : вода (4 : 1 : 2), R_f соответственно для I 0,34; II 0,38; IV 0,56; III 0,48. Е. Алексеева

8186. **О структуре перекиси хаульмугры. Баранже, Марешаль** (Sur la constitution du peroxyde de chaulmoogra. Baranger P. M., Maréchal R.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 6, 782—783 (франц.)

. Перекись этилового эфира хаульмугровой к-ты (ПХ) является истинной перекисью, а не гидроперекисью (Baranger P. M., Maréchal R., C. r. Acad., sci., 1950, **231**, 661); это подтверждается и полярографич. изучением восстановления ПХ. $C(C_6H_5)_3COH$ ПХ не реагирует; ксантгидрол (I) не образует с ПХ кристаллич. производного (ср. РЖХим, 1955, 40042), а окисляется до ксантона и перекиси I. А. Лютенберг

8187. **Выделение** *алло*-**императорина и β-ситостерина из плодов** *Aegle marmelos* Correa. **Саха, Чаттерджи** (Isolation of *allo*-imperatorin and β-sitosterol from the fruits of Aegle marmelos Correa. Saha Sudhir Kumar, Catterjee Asima), J. Indian Chem. Soc., 1957, **34**, № 3, 228—230 (англ.)

Из спиртового экстракта мякоти плодов *A. marmelos* после удаления спирта извлекают C_6H_6 *алло*-императорин или 5-(γ,γ-диметилаллил)-8-оксифурокумарин (I), выход 0,003%, т. пл. 226—227° (разл.; из сп.). I получен также нагреванием императорина (II) до 200—205°/3 *мм* (1 час) с последующей возгонкой при 200—210°/0,4 *мм*. Метиловый эфир I (действием CH_2N_2 на р-р I в CH_3OH), т. пл. 113° (из бзл.-петр. эф.). Из маточного р-ра I хроматографией на Al_2O_3 получают 0,006% II и 0,00125% β-ситостерина. А. Лютенберг

8188. Перегруппировка *цис*-ен-2-диин-4,6-овых кислот в α,β-ненасыщенные γ-лактоны. Кох-Кристенсен (The rearrangement of *cis*-2-en-4:6-diynoic acids to α,β-unsaturated γ-lactones. Koch Christensen Per), Acta chem. scand., 1957, **11**, № 3, 582—584 (англ.)

«Композит-кумулен I» (Sørensen, Stavholt, Acta chem. scand., 1950, **4**, 1080), судя по данным ИК-спектров до и после гидрирования с $Pd/BaSO_4$ (поглощается $5H_2$), является γ-лактоном (I) $CH_3CH=CHC\equiv\equiv CCH=C-CH=CH-COO$. При обработке 2-*цис*-$CH_3(C\equiv C)_3CH=CHCOOH$ разб. р-ром $NaHCO_3$ образуется лактон того же типа. *Цис-цис*-матрикариевая к-та (II) в р-рах, содержащих воду (напр., в 95%-ном спирте), быстро превращается в аналогичный лактон, что прослеживается по изменению УФ-спектра и сдвигу максимумов поглощения в сторону длинных волн. Скорость этой перегруппировки в смеси тетрагидрофурана (ТГФ) с буферным р-ром (1:1) примерно постоянна в интервале pH 6—11. Р-ция, повидимому, первого порядка, время половинного превращения ~3,5 мин. при 30° и 11 мин. при 20°. Такое же превращение наблюдалось для *цис*-дегидро-II и для *цис*-лакнофилловой к-ты (III). По-видимому, за время менее 0,5 мин. 2-*цис*-II в р-рах, содержащих воду, превращается в промежуточное в-во (ПВ) с тонкой структурой УФ-спектра, которое затем более медленно образует лактон. Переход II в ПВ прекращается при добавлении H_2SO_4. 2-*транс*-II и *транс*-III не способные образовать лактоны по стерич. причинам, в ТГФ + вода (10:1) также образуют другие в-ва с тонкой структурой спектра и сдвигом максимумов в сторону коротких волн. То же, но менее четко, наблюдается для *транс*-$HC\equiv CCH=CHCOOH$ и *транс*-$(-C\equiv CCH=CHCOOH)_2$. Приведены кривые и данные УФ-спектра *цис*-II, 2-*транс*-II и *транс*-III в различных р-рителях и данные ИК-спектра I до и после гидрирования. В. Некрасов

8189. Коломиновая кислота — вещество бактериального происхождения, родственное сиаловой кислоте. Барри, Гобел (Colominic acid, a substance of bacterial origin related to sialic acid. Barry Guy T., Goebel Walther F.), Nature, 1957, **179**, № 4552, 206 (англ.)

При изучении природы колицина *K* (I), антибактериального фактора, вырабатываемого штаммом *Escherichia coli* К-235, в культуральной среде было найдено новое в-во — коломиновая к-та (II), сходная по свойствам с сиаловой к-той (III), ранее выделенной из глюкопротеида, содержащегося в секрете подчелюстной железы. I и II выделяются из культуральной жидкости (КЖ) этанолом при 0°. После диализа I осаждается при pH 5,8 сульфатом аммония, а II извлекается из верхнего слоя методом лиофильной сушки (выход 1 *г* из 15 *л* КЖ). II — аморфный порошок, $[\alpha]^{20}_D$ —50,5° (вода); коэф. нейтр-ции 326. Наиболее вероятная ф-ла $[C_{12}H_{18}NO_{8-9}]_n$. II лишена серологич. активности, дает слабо положительные антроновую и биуретовую пробы и отрицательные с гексозаминами, пентозами, гексуроновыми к-тами. Водн. р-р к-ты имеет pH 3,7. При нагревании с минер. к-тами II образует гумин. II не восстанавливает р-р Бенедикта, но при автоклавировании ее в воды. р-ре образуются восстанавливающие в-ва. При нагревании с реактивом Эрлиха II дает красное окрашивание, а с реактивом Биала — пурпурное. Приведенные кривые ИК-спектров для II и III свидетельствуют о сходстве их строения. О. Уткина

8190. Предложение по номенклатуре в области нейраминовой и сиаловой кислоты. Бликс, Готшальк, Кленк (Proposed nomenclature in the field of neuraminic and sialic acids. Blix F. G., Gottschalk A., Klenk E.), Nature, 1957, **179**, № 4569, 1088 (англ.)

Для группы к-т (нейраминовой (I), сиаловой (II), лактиминовой и гинаминовой предлагается упорядочить номенклатуру. Незамещ. к-те дать название I, II предлагается как групповое название для ацилированных I. Для фермента, расщепляющего глюкозидную связь между II и остатком полисахарида, предлагается название нейраминазы или сиалидазы. А. Юркевич

8191. Строение далбергина. Часть II. Ахлувалия, Сешадри (Constitution of dalbergin. Part II. Ahluwalia V. K., Seshadri T. R.), J. Chem. Soc., 1957, March, 970—972 (англ.)

Далбергин (I), главный компонент сердцевины *Dalbergia sissoo*, является монометиловым эфиром 4-фенилэскулетина. Вместе с I выделен O-метилдалбергин (II), выход 0,1%. Окисление II $KMnO_4$ дает бензойную и щавелевую к-ты и 2-окси-4,5-диметоксибензофенон. При кипячении (8 час.) 6,7-диокси-4-фенилкумарина — нордалбергина (III) с $CH_3J_2 + K_2CO_3$ в ацетоне получен *o,o*-метиленнордалбергин, т. пл. 142—143° (из CH_3OH). II при нагревании с $(CH_3)_2SO_4$ в CH_3OH + 10%-ный водн. р-р KOH дал 2,4,5-триметокси-β-фенилкоричную к-ту, т. пл. 170—171° (из CH_3OH). Синтезированы 7,8-диметокси-4-фенилкумарин, т. пл. 135—136° (из сп.); III (из триацетата оксихинола и этилового эфира бензоилуксусной к-ты в присутствии 75% H_2SO_4), очищен через боратный комплекс; II (из III). Приведены данные ИК-спектра I. Часть I см. РЖХим, 1958, 4825. Л. Аксанова

8192. Строение далбергина. Часть III. Синтез далбергина, изодалбергина и их эфиров. Ахлувалия, Мехта, Сешадри (Constitution of dalbergin. Part III. Synthesis of dalbergin, isodalbergin and their ethers. Ahluwalia V. K., Mehta A. C., Seshadri T. R.), Proc. Indian Acad. Sci., 1957, A45, № 1, 15—19 (англ.)

Далбергин (I) является 4-фенил-6-окси-7-метоксикумарином и образуется при кипячении 4-фенилэскулетина (II) с $(CH_3)_2SO_4$ и $NaHCO_3$ в ацетоне, а также при окислении 4-фенил-7-метоксикумарина посредством $K_2S_2O_8$ + NaOH. Действием $(C_2H_5)_2SO_4$ на I получен O-этил-I, т. пл. 163—164° (из CH_3OH). Аналогично из 4-фенил-7-оксикумарина (III) синтезирован 4-фенил-7-этоксикумарин (IV), т. пл. 104—105° (из CH_3OH). 4-фенил-6-окси-7-этоксикумарин (V) получают при окислении IV (как выше), т. пл. 156—157° (из этилацетата-петр. эф.); ацетат V, т. пл. 108—109° (из бзл.-петр. эф.). Метилированием V превращен в 4-фенил-6-метокси-7-этоксикумарин, т. пл. 106—108° (из CH_3OH). 4-фенил-7-бензилоксикумарин (при кипячении р-ра III в ацетоне с NaJ, $C_6H_5CH_2Cl$ и K_2CO_3), т. пл. 91—92° (из этилацетата-петр. эф.). Аналогично получен 4-фенил-6-окси-7-бензилоксикумарин (VI), т. пл. 213—214° (из бзл.); ацетат VI, т. пл. 159—160° (из CH_3OH). 4-фенил-6-метокси-7-бензилоксикумарин (VII), т. пл. 196—198 (из сп.). При нагревании с конц. HCl (к-той) в лед. CH_3COOH VII дает 4-фенил-6-метокси-7-оксикумарин (*изо*-I), т. пл. 195—196° (из этилацетата-петр. эф.); ацетат. т. пл. 171—172° (из сп.). При окислении III ($K_2S_2O_8$) получают 4-фенил-6,7-диоксикумариннор-I, идентичный с II (см. РЖХим, 1958, 4825). А. Лютенберг

8193. Строение стеркулевой кислоты. Варма, Дасгупта, Натх, Аггарвал (The structure of sterculic acid. Varma J. P., Dasgupta Sharda, Nath Bhola, Aggarwal J. S.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, B616, № 4, B162—B167 (англ.)

Для выделенной из семян *Sterculia foetida* стеркулевой к-ты (I) $C_{19}H_{34}O_2$, т. пл. 19° (из ацетона), под

[у]тверждается предложенное ранее (РЖХим, 1955, 49070) строение ω-(2-*н*-гексилциклопропил)-децен-9-овой к-ты (в оригинале — 9,10-деценовой к-ты. *Реф.*). При окислении 2,9 *г* I ($KMnO_4 + KOH$ в воде, 5°, 8 мин.) образуется α-кетол $C_{19}H_{34}O_4$ (II), выход 1,8 *г*, т. пл. 61—61,5° (из петр. эф.); семикарбазон, т. пл. 67—67,5°. С 2,4-динитрофенилгидразином II дает озазон, т. пл. 202—205°. В II еще сохраняется циклопропильная группа. При озонолизе I также получен II. При окислении HJO_4 II дает $HCO(CH_2)_7COOH$ и летучую с водяным паром к-ту $C_{10}H_{18}O_2$, т. кип. 80—85°/2—3 *мм*, по-видимому, 2-*н*-гексилциклопропилкарбоновую-1 к-ту (III). Обсуждены данные других авторов, изучавших I, а также данные ИК-спектров I, II и III и УФ-спектра II. С. Давыдова

8194. **Химические составные части древесины *Cupressaceae*.** **Накацука** (ヒノキ科木材を探ぐる. 中塚鄭友一), 木材工業, Мокудзай когё, Wood Ind., 1956, **11**, № 6, 14—17 (японск.)

Обзор работ по выяснению природы в-в, входящих в состав древесины *Cupressaceae*. Библ. 45 назв. Л. Яновская

8195. **Полный синтез гиперицина. Брокман, Клуге, Муксфельдт** (Totalsynthese des Hypericins. Brockmann Hans, Kluge Friedhelm, Muxfeldt Hans), Chem. Ber., 1957, **90**, № 10, 2302—2318 (нем.)

Улучшены синтезы эмодина (I) и триметилового эфира 1-бромэмодина (II); из II синтезирован 4,5,7,4',5',7'-гексаокси-2,2'-диметил-*мезо*-нафтодиантрон, оказавшийся идентичным гиперицину (III) из *Hypericum hirsutum*. Этим подтверждено строение III (РЖХим, 1956, 32630, 36006, 36028). Технич. 3,5-диоксибензойную к-ту метилируют $(CH_3)_2SO_4$ + 20%-ный р-р NaOH (30°), получают 3,5-диметоксибензойную к-ту, выход 83%; ее кипячением с CH_3OH + конц. H_2SO_4 превращают в метиловый эфир (IV), выход 89%. Конденсация IV с $CCl_3CH(OH)_2$ и последующее омыление полученного 4,6-диметокси-3-(трихлорметил)-фталида приводит к 4,6-диметоксифталидкарбоновой-3 к-те (V); при загрузках IV по 0,5 *кг* выход V 88—90%. Нагреванием 1 *кг* V в 2 *л* диэтилового эфира фталевой к-ты (185—190°) до окончания выделения CO_2 с последующим добавлением 1 *л* CH_3OH получают 4,6-диметоксифталид (VI), выход неочищ. VI 80%. При окислении 500 *г* VI (3 *л* 2 н. NaOH) 9,2 *л* 6%-ного р-ра $KMnO_4$ (0°, 12 час., затем 20°, 24 часа) образуется 3,5-диметоксифталевая к-та, выход (неочищ.) 90%; кипячением с $(CH_3CO)_2O$ (2 часа) ее переводят в ангидрид (VII), выход 90%. К взвеси 200 *г* $AlCl_3$ в 400 *мл* C_6H_6 прибавляют (2 часа, 0°) р-р 100 *г* VII в 400 *мл* *м*-крезола, оставляют стоять (~ 20°, 12 час.; затем 50°, 3 часа, 60°, 2 часа; 70°, 3 часа и снова 20°, 12 час.), выход неочищ. 3,5-диметокси-2-(2'-окси-4'-метилбензоил)-бензойной к-ты (VIII) 40—60%. Ее бромируют в лед. CH_3COOH (50°), отгоняют CH_3COOH в вакууме, к остатку добавляют CH_3OH, полученный р-р используют далее, в осадке 5'-бромпроизводное VIII (выход 56%), которое циклизируют нагреванием с конц. H_2SO_4, содержащей 7% SO_3 и 10% H_3BO_3 (15 мин., 90°), получают диметиловый эфир 1-бромэмодина (IX), выход (неочищ.) 95%, т. пл. 213—217° (из хлф.-CH_3OH). Из IX выпариванием с 1,5%-ным р-ром KOH получают K-соль, которую метилируют $(CH_3)_2SO_4 + K_2CO_3$ в ацетоне (1,5 часа) с последующим добавлением NaOH; после отгонки ацетона выпадает II, выход 86%, т. пл. 234° (из хлф.-CH_3OH). Метанольный р-р, полученный после бромирования VIII, выпаривают; 50 *г* остатка бромируют в лед. CH_3COOH, продукт р-ции циклизируют (как для получения IX), образующееся в-во при кипячении с CH_3COOH + HJ дает эмодинантрон-9, выход 22,5 *г*, т. разл. 254—258°. Из VIII при аналогичной циклизации с $H_2SO_4 + SO_2 + H_3BO_3$ (120°, 30 мин.) образуется смесь моно- и диметилового эфиров I; ее нагревают в 95%-ной H_3PO_4 (180°), постепенно прибавляют KBr, получают I, выход (из расчета на VIII) 65%. К сплаву 10 *г* II с 5 *г* нафталина прибавляют 30 *г* Cu-порошка (активированного J_2 в ацетоне), нагревают 2,5 часа (230—240°), продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3 из $CHCl_3$, вымывают $CHCl_3$, получают 4,5,7,4',5',7'-гексаметокси-2,2'-диметилдиантрахинонил-1,1' (X), выход 90%, т. пл. 234—236° (из хлф.-CH_3OH), содержит 1 моль $CHCl_3$, улетучивающийся при 220°. К р-ру 1 *г* X в смеси 200 *мл* лед. CH_3COOH и 13 *мл* конц. HCl (к-ты) прибавляют 10 *г* Cu-порошка, перемешивают (90 мин., ~ 20°); через фильтрат пропускают воздух (30 мин.; обе операции без доступа света) и вливают р-р в 1 *л* 2 н. NaOH. Осадок высушивают в вакууме, хроматографируют из 200 *мл* C_6H_6 на Al_2O_3 и проявляют смесью C_6H_6-ацетона (5 : 1), из средней зоны получают 4,5,7,4',5',7'-гексаметокси-2,2'-диметилгелиантрон, $C_{36}H_{26}O_8 \cdot H_2O$ (XI), выход до 600 *мг*, т. разл. > 250°; в верхней зоне смесь метиловых эфиров III и деметоксилированного XIII. При облучении р-ра XI в ацетоне (3 часа, лампа 1000 *вт*) образуется гексаметиловый эфир гиперицина (XII), выход почти колич.; его деметилируют либо кипячением (24 часа) со смесью $(CH_3CO)_2O$ и конц. HBr (к-ты), выход III 66%, либо нагреванием с KJ в 95%-ной H_3PO_4 (140—150°, 20—30 мин.), выход III 88%. Можно получать III из X теми же операциями, но без выделения XI и XII. Для перекристаллизации 1 *г* неочищ. III кипятят 20 мин. в 40 *мл* C_5H_5N, к р-ру при 2—3° очень медленно добавляют 20%-ный р-р HCl в CH_3OH (всего 60 *мл*), выход III 700—750 *мг*. Из 300 *мг* III получен гексабензоат, $C_{72}H_{40}O_{14}$, выход 200—300 *мг*, т. пл. 303—304° (из бзл.-петр. эф. после хроматографирования на $CaSO_4$, прогретом 2 часа при 160°), при омылении дает особенно чистый III. При восстановительном ацетилировании 150 *мг* III и последующем дегидрировании продукта р-ции кипячением с хлоранилом образуется гексаацетокси-2,2'-диметил-*мезо*-нафтодиантрен (XIII), выход 39 *мг* (после хроматографирования на $CaSO_4$ из бзл.-ацетоном, 20 : 1). Т-ры плавления исправлены. Приведены кривые видимых спектров III в C_5H_5N, конц. H_2SO_4, 93,8%-ном морфолине и XIII в C_6H_6, а также спектроскопич. данные в той же области для р-ров XII в различных растворителях. Р. Топштейн

8196. **О мускарине. III. Кёгль, Салеминк, Схаутен, Еллинек** (Über Muscarin. III. Kögl F., Salemink C. A., Schouten H., Jellinek F.), Recueil trav. chim., 1957, 76, № 1, 109—127 (нем.)

Рассмотрены прежние работы по выяснению строения мускарина (I), начиная с 1931 г. Хлорид I $C_9H_{20}O_2NCl$ (II) является хлорметилатом 2-метил-3-окси-5-(диметиламино)-метилтетрагидрофурана. Описан метод выделения II из мухоморов; кроме I, в них содержатся холин и ацетилхолин. Т-ра плавления производных I: тетрахлораурат (III), 120—121° (из воды); II (с 1 H_2O), 180—181°; рейнекат, 177—179° (из ацетона-воды, 1 : 1); комплекс I с тетрафенилбором, 174—175° (из водн. ацетона); *n*-хлорбензоат III, 163—165°, *Rf* 0,80; *n*-йодбензоат III, 163°, *Rf* 0,73; йодид (VI), 150° (из ацетона-петр. эф., 1 : 1), Rf 0,57. При гофманском расщеплении II образуются нор-I (хлоргидрат, *Rf* 0,61) и $(CH_3)_3N$ (хлоргидрат, *Rf* 0,42). Восстановлением II HJ (к-той) + P (140°) с последующим гидрированием над $Pd/CaCO_3$ получен хлорметилат 1-диметиламиногексана (*Rf* 0,65), превращенный в тетрахлораурат (V), т. пл. 125—126°; последний получен и синтетически. Без гидрирования из II HJ + P (140°) образуется дезокси-I; хлораурат, т. пл. 108—109°. Приведены кривая и данные ИК-спектра II, рентгенографич. данные для IV, проекции распределения электронной плотно-

сти в молекуле IV и рентгенограммы V и хлораурата $(CH_3)_3N$. Все *Rf* — на бумаге, р-ритель бутанол-спирт-вода, 5 : 5 : 2. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 27007.

В. Некрасов

8197. О мускарине. IV. Синтез смеси стереоизомерных форм мускарина. Кёгль, Кокс, Салеминк (Über Muscarin. IV. Synthese eines Gemischs von Muscarin und seinen stereoisomeren Formen. Kögl F., Cox H. C., Salemink C. A.), Experientia, 1957, **13**, № 4, 137—138 (нем.; рез. англ.)

Мускарин (I) содержит три ассиметрич. С-атома. Осуществлен синтез смеси стереоизомеров **I** на основе γ-лактона α-ацетил-δ-хлорвалериановой к-ты (II). При нагревании **II** с $N(CH_3)_3$ (150°, 1 час) получена четвертичная аммониевая соль $C_{10}H_{18}O_3NCl$, т. пл. 228°, которая хлорирована действием SO_2Cl_2. Из полученного кристаллич. продукта после декарбоксилирования нагреванием с 20%-ной HCl (к-той) (100°) образуется смесь стереоизомеров хлорида $[CH_3COCHClCH_2CHOHCH_2N+(CH_3)_3]Cl^-$ (III), выделенного в виде хлораурата. Действием $NaBH_4$ кетогруппа в **III** восстановлена и полученный диол (IV) нагреванием с конц. H_2SO_4 (90°, 5 мин.) циклизирован; перейти от образовавшегося хлорпроизводного к **I** не удалось. Взаимодействием **IV** с CH_3COOAg получен моноацетаттриол, который гидролизом (20%-ная H_2SO_4, 125°, 7 час.) с последующей циклизацией (конц. H_2SO_4, 90°, 10 мин.) превращен в смесь изомеров **I**. По действию на сердце лягушки эта смесь в 3 раза менее активна, чем природный **I**.

Н. Соломоник

8198. О мускарине. V. Синтез стереоизомеров мускарина. Корроди, Хардеггер, Кёгль, Целлер (Über Muscarin. V. Synthese von Stereoisomeren des Muscarins. Corrodi H., Hardegger E., Kögl F., Zeller P.), Experientia, 1957, **13**, № 4, 138—139 (нем.; рез. англ.)

Предварительное сообщение. Описан новый путь синтеза стереоизомеров мускарина (I). При кипячении $CH_3CHCOOC_2H_5$ с диэтиловым эфиром яблочной к-ты и Ag_2CO_3 в диоксане образуется эфир $C_2H_5OCOCH(CH_3)$-$OCH(COOC_2H_5)CH_2COOC_2H_5$ (II), т. кип. 135°/0,1 *мм*, который при циклизации действием C_2H_5ONa образует 4,5-ди-(карбэтокси)-2-метилтетрагидрофуранон-3 (III), выделенный через Cu-соль $C_{22}H_{30}O_{12}Cu$, т. пл. 177—181°. **III** образуется также при конденсации $CH_3CHOHCOOC_2H_5$ с диэтиловым эфиром малеиновой к-ты в присутствии Na. Омылением **III** (H_2SO_4) получена 2-метилтетрагидрофуранон-3-карбоновая-5 к-та, т. кип. 105°/0.01 *мм*, превращенная действием CH_2N_2 в ее метиловый эфир (IV), т. кип. 107°/11 *мм*. Из **IV** гидрированием со скелетным Ni или действием $NaBH_4$ получен оксиэфир (V), т. кип. 110°/0,01—0,05 *мм*, который при нагревании с $(CH_3)_2NH$ под давлением образует диметиламид 3-окси-2-метилтетрагидрофуранкарбоновой-5 к-ты (VI), т. кип. 135°/0,01 *мм*. Восстановлением СО-группы **VI** посредством $LiAlH_4$ получена смесь стереоизомеров 3-окси-2-метил-5-диметиламинометилтетрагидрофурана (VII), т. кип. 100—105°/0,01 *мм*, которая действием CH_3J, а затем AgCl превращена в смесь стереоизомеров хлорида **I**, образующую тетрафенилборат $C_{33}H_{40}O_2NB$, т. пл. 152° (нерезко). Исходя из **IV** получены также последовательно: его диметилкеталь (VIII), т. кип. 121°/1 *мм*; диметилкеталь диметиламида 2-метилтетрагидрофуранон-3-карбоновой-5 к-ты (IX), т. кип. 140°/0,01 *мм*; диметиламид 2-метилтетрагидрофуранон-3-карбоновой-5 к-ты (X), т. кип. 140°/0,01 *мм*, дающий смесь динитрофенилгидразонов $C_{14}H_{17}O_6N_5$, т. пл. 195°. При восстановлении **X** образуется **VII**. Из **IX** действием $LiAlH_4$ получен соответствующий кеталь, который без выделения превращен в 2-метил-5-диметиламинометилтетрагидрофуранон-3 (XI), т. кип. 90°/0,01 *мм*. Из **XI** при действии $LiAlH_4$ также образуется **VII**. Приведены данные ИК-спектров в-в с I по **XI**.

В. Некрасов

8199 Д. Действие некоторых окислов металлов на каротеноиды. Жуанто (Action de quelques oxydes métalliques sur les carotenoides. Jouanneteau Jacques. Thèse, doct. Univ. Lyon, Fac. sci. Lyon, 1955, 77 p., ill.) (франц.)

8200 Д. Димеризация витамина B_{12}. Ясельский (Dimerization of vitamin $B_{12}a$. Jaselskis Bruno. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1955), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, **31**, № 3, 450—451 (англ.)

См. также: Углеводы и родств. соед. 6969. Стероиды 9053, 9054, 9057; 3026Бх, 3356Бх. Алкалоиды 7723, 8917, 9038, 9039, 9042; 2808Бх. Витамины 9043; 3015Бх, 3019Бх, 3025Бх. Антибиотики 3218—3224Бх. Аминокислоты и белки 2729Бх, 2825Бх, 2828Бх, 2834Бх, 2840—2843Бх, 2849Бх, 2880Бх. Др. природн. в-ва 7941

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 8201—8873 **№ 3** **10 февраля 1958 г.**

III

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
(Часть I)

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, Н. А. Ширяева*

8201. **Материалы к вопросу о химизации народного хозяйства Болгарии. Чолаков** (Принос към въпроса за химизацията в нашето народно стопанство. Чолаков Йордан), Годишник Хим.-технол. ин-т, 1955 (1956), 2, № 2, 41—111 (болг., рез. русск., нем.)
Приведены данные о развитии хим. пром-сти Болгарии, ее современном состоянии и перспективах. Г. Р.

8202. **Химическая промышленность Италии в 1956 г. Моранди** (L'industria chimica italiana nel 1956. Morandi Luigi), Chemica e industria, 1957, 39, № 5, 365—379 (итал.; рез. англ., нем., франц.). Chimie et industrie, 1957, 78, № 1, 51—67 (франц.)

8203. **Годовой статистический обзор химической промышленности Канады (1956). Парчело** (Canada's chemical facts. Annual statistical review. Parchelo J. J.), Canad. Chem. Process., 1957, 41, № 6, 22—44 (англ.)

8204. **Химическая промышленность на 35 ярмарке в Милане. Коппа-Цуккари** (L'industria chimica alla 35ª fiera di Milano. Coppa-Zuccari G.), Ingegneria chim., 1957, 6, № 2, 3—6 (итал.)

8205. **О путях увеличения выпуска продукции Главхимпрома. Мельник Б. Д.**, Хим. пром-сть, 1956, № 7, 385—391

8206. **Организация 46-часовой рабочей недели на непрерывно работающих (химических) предприятиях. Славик** (Organisace čtyřicetišestihodinového pracovního týdne v kontinuálním provozu. Slavík Jiří), Chem. průmysl, 1957, 7, № 1, 25—26 (чешск.)

8207. **Радиоизотопы в качестве индикаторов. Катч** (Radio-isotopes as tracers. Catch J. R.), Research, 1956, 9, № 12, 479—484 (англ.)
Автор доказывает, что для применения радиоизотопов в качестве индикаторов (по крайней мере наиболее широко используемых изотопов — C^{14}, J^{131}, P^{32}, S^{32} и T) требуется относительно несложное спец. оборудование по сравнению с оборудованием радиохим. лабораторий. Библ. 43 назв. В. Левин

8208. **Британские стандарты на оборудование химической промышленности. Гринсмит** (British standards in relation to chemical engineering in the chemical industry. Greensmith E. W.), Chemistry and Industry, 1957, № 8, 214—222 (англ.)
Отмечается наличие различных стандартов на однотипное оборудование в хим. и других отраслях пром-сти и необходимость дальнейшего согласования и унификации этих стандартов. Дана оценка ряда существующих в Англии систем стандартизации оборудования и материалов. Приведены образцы стандартов на бесшовные хромо-молибденовые трубки для котлов и пароперегревателей и кислотостойкие соединительные устройства из мягкой резины. Ю. Скорецкий

8209 К. **Химическая продукция. Каталог** (М-во местной пром-сти РСФСР). М., Росгизместпром, 1957, 130 стр., илл., 20 р. 35 к.

8210 К. **Применение статистических методов в научно-исследовательской работе и на предприятиях химической промышленности. 3-е перераб. издание. Дейвис** (Statistical methods in research and production, with special reference to the chemical industry. 3rd ed. rev. and enlarg. Ed. Davies Owen Lewis. London, Oliver and Bayd, 1957, XII, 396 pp., ill., 45 sh.) (англ.)

8211 К. **Экономика в практике химических процессов. Ред. Хёр** (Chemical process economics in practice. Ed. Hur J. James. New York, Reinhold, 1956, 119 pp., ill., 3 doll, 95 c.) (англ.)

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. Н. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

8212. **Задачи машино- и аппаратостроения в химической промышленности. Вирт** (Aufgaben des Maschinen- und Apparatebaues in der chemischen Grossindustrie. Wirth Gustav. Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Math., Phys. und Techn., 1956 (1957), № 5, 50 S., ill.) (нем.)

8213. **Применение статистических методов при обработке экспериментальных данных. Скршиванек** (Použití statistických method při zpracovávání pokusných dat. Skřivánek Jaroslav), Chem. průmysl, 1957, 7, № 6, 289—292 (чешск.; рез. русск., англ.)

8214. **Численные решения в безразмерном анализе. Левенспил, Уэйнстеин, Ли** (A numerical solution to dimensional analysis. Levenspiel Octave, Weinstein Norman J., Li Jerome C. R.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 2, 324—326 (англ.)

8215. **Функции распределения гауссовского типа для времени пребывания. Клинкенберг, Шенитзер** (Holding-time distributions of the Gaussian type. Klinkenberg A., Sjenitzer F.), Chem. Engng Sci., 1956, 5, № 6, 258—270 (англ.; рез. франц.)
Статистич. методами исследовано распределение

времени пребывания в ряде процессов: ступенчатые процессы, диффузия и теплопроводность в осевом направлении в потоке, турбулентная диффузия и теплопроводность в слоях насадки, массо- и теплообмен в слоях насадки, поток в трубах при наличии диффузии в радиальном направлении. Ю. Петровский

8216. Особенности технологических процессов во взвешенном слое. Тодес О. М., Бондарева А. К., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 2, 223—232

Описана гидродинамика взвешенного слоя, тепло- и массообмен в слое. Библ. 30 назв. М. Панфилов

8217. Некоторые вопросы термодинамики потока. Шумяцкий Б. Я., Шпильрайн Э. Э., Теплоэнергетика, 1957, № 9, 95—96

Обсуждается вопрос об универсальности и границах применения некоторых общеизвестных термодинамич. ур-ний. С. Крашенинников

8218. Модель для демонстрации потоков газов и жидкостей. Лейен (Modellen voor demonstratie van stroming van gassen en vloeistoffen. Looyen M.), Nederl. tijdschr. natuurkunde, 1957, 23, № 5, 138—139 (гол.)

Для визуального наблюдения потоков, которые образуются при обтекании различных тел, в кювету из органич. стекла помещают пластинку с наклеенными на нее кристаллами $KMnO_4$. За пластиной помещается тело, обтекание которого изучается. При протекании по кювете воды происходит растворение $KMnO_4$ и возникновение в потоке окрашенных струй, по изменению траектории которых при обтекании тела судят о характере потоков. К. Герцфельд

8219. Номограмма для определения скорости потока при прохождении жидкости сквозь отверстия. Лоу (Flow rate of liquids through orifices. Lowe Howell C.), Prod. Engng, 1957, 28, № 5, 223 (англ.)

8220. Некоторые вопросы движения газов в шахтных печах. Табунщиков Н. П., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 5, 710—716

На модели шахтной печи диам. 160 *мм*, высотой 800 *мм* исследовалось распределение и перемешивание газа в печи при подаче газа через фурмы. Установлено, что длина, на которую распространяется газ вдоль стен, примерно вдвое превышает глубину его проникновения по оси печи, что объясняется меньшей плотностью кускового материала у стен. Для равномерного распределения газа по сечению печи достаточно трех фурм. Для того, чтобы скорость газа по оси печи составляла 0,7 скорости у стен, необходимо перекрытие газовых потоков. При этом максим. глубина проникновения газов в шихту должна составлять $\Pi_{макс} = R/0{,}75$, где R — радиус печи. На величину $\Pi_{макс}$ влияют размер фурмы, диаметр кусков шихты $d_ш$ и отношение скоростей газа в фурме и печи C. Влияние C было эксперим. исследовано в пределах от 2 до 300. Для определения диаметра фурм $d_ф$, обеспечивающего равномерное распределение скоростей, получены следующие ур-ния: при $C = 1 \div 20$ $d_ф = [1{,}33R + (0{,}7 \lg C + 1{,}2)\, d_ш] / (1{,}2 + \lg C)$; при $C = 20 \div 100$ $d_ф = [1{,}33R - 0{,}0156C \cdot d_ш] / (1{,}2 + \lg C)$; при $C = 100 \div 300$ $d_ф = [1{,}33R + 3d_ш - 1{,}4C^{0{,}28} d_ш] / 3{,}2$. В. Коган

8221. Простой метод выбора размеров капилляров с учетом физических характеристик потока. Купер, Чжу, Брискен (Simple selection method for capillaries derived from physical flow conditions. Cooper L., Chu C. K., Brisken W. R.), Refrig. Engng, 1957, 65, № 7, 37—41, 88, 92, 94, 98, 100, 102, 104, 107 (англ.)

В предположении о постоянстве скорости и свойств среды в данном сечении капиллярной трубки (КТ) и на основании ур-ний гидродинамики, первого и второго начал термодинамики получено ур-ние, описывающее течение двухфазного потока в КТ. Выполнено эксперим. исследование течения фреона-22 через КТ диам. 2,5 и 0,9 *мм* и длиной 300—900 *мм* при давлении на входе 10,6—20 *ата*. Во всех опытах на выходе из КТ достигалась крит. скорость. Опытные данные представлены на графиках, по оси абсцисс которых нанесена т-ра жидкости на входе в КТ, а по оси ординат — расход жидкости через КТ; получено семейство прямых линий с различным положительным наклоном, соответствующих определенным диаметрам и длинам КТ, а также давлениям на входе жидкости. Из рассмотрения графиков следует: 1) расход жидкости через КТ находится в линейной зависимости от ее переохлаждения; 2) прямые, полученные для КТ данного диаметра, практически параллельны друг другу при различных длинах КТ и давлениях жидкости на входе; 3) для КТ большего диаметра наклон более значителен. Полученные графики могут быть использованы для подбора размеров КТ применительно к заданным условиям. Опытные данные сопоставлены с теоретич. выводами. Ю. Петровский

8222. Гидродинамика процесса растворения соли в неподвижном слое. Комаровский А. А., Стрельцов В. В., Тр. Новочеркас. политехн. ин-та, 1956, 41 (55), 59—69

Рассмотрен общий случай растворения неподвижного слоя соли, который характеризуется изменением формы частиц и степени шероховатости их поверхности; приведены ур-ния, определяющие изменение коэф. гидравлич. сопротивления слоя ξ в процессе растворения. Ур-ния сопоставлены с результатами измерения ξ в опытах, выполнённых на нерастворимых материалах с частицами разных размеров и формы. Установлено хорошее соответствие между расчетными и опытными значениями ξ в слое. См. также РЖХим, 1957, 39979. А. Ровинский

8223. Номограмма для определения минимальной скорости потока, необходимой для псевдоожижения.— (Nomogram N-12. Fluidisation velocity — streamline flow.—), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 5, 267 (англ.)

8224. Течение паро-водяных смесей в нагреваемых каналах и через отверстия. Хупс (Flow of steam-water mixtures in a heated annulus and through orifices. Hoopes John W., Jr), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 2, 268—275 (англ.)

Описана установка для эксперим. изучения гидродинамики паро-водяной смеси при ее течении по кольцевому каналу, а также при истечении через отверстия. Установка состоит из двух концентрично расположенных (с кольцевым зазором от 3,2 до 6,4 *мм*) вертикальных алюминиевых труб. Внутренняя труба снабжена электронагревательным элементом. Вода сверху поступает в кольцевое пространство, стекает вниз и удаляется через отверстия диам. 9,6 *мм*, расположенные в боковой стенке цилиндрич. камеры, в сливную трубу и далее поступает в конденсационный горшок. Отношение перепада давления для двухфазной системы при истечении через отверстие диам. 9,6 *мм* является линейной функцией величины $x = W_g / W$, где W_g — весовой расход насыщ. пара; W — общий весовой расход двухфазной системы. Величина этого отношения составляет от 0,10 до 0,33 от величины, рассчитанной для гомог. жидкости. Показано, что точность при расчете перепада давления в отверстии возрастает при учете скольжения между паром и жидкостью. Б. Сумм

8225. О падении давления в прямых стальных трубах. Рихтер (Über den Druckabfall in geraden Stahlrohren. Richter Hugo), Bergakademie, 1957, 9, № 4, 196—201 (нем.)

Рассмотрено ур-ние Бернулли применительно к изотермич. течению газа в круглой стальной трубе постоянного сечения. На основании эксперим. данных получены эмпирич. соотношения: $\lambda_K = f(\text{Re}, \varepsilon)$ (λ_K — коэф. внешнего трения; Re — критерий Рейнольдса; ε — относительная шероховатость поверхности трубы) для ламинарного, турбулентного и переходного режимов течения газа в трубах. В. Гриншпун

8226. **Работа трения в ламинарном потоке. Кук Г. А.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та холодильн. пром-сти, 1957, № 13, 52—53

Исходя из закона внутреннего трения для жидкости, в случае ее ламинарного движения в круглой трубе получено ур-ние для мощности, затрачиваемой на трение: $E = \pi R^2 W_{\text{ср}} \Delta P$, где R — внутренний радиус трубы; $W_{\text{ср}}$ — средняя скорость движения жидкости в трубе; ΔP — перепад давлений. Это же ур-ние в другой форме получено, исходя из ур-ния Дарси. На основе выведенного ур-ния для мощности, затрачиваемой на трение, найдено ур-ние для определения повышения т-ры перемешиваемой жидкости, вызываемого превращением работы внутреннего трения в тепловую энергию $\Delta t = \Delta P \acute{e} (\gamma c\ 427)$, где γ — уд. вес. жидкости, c — ее теплоемкость. В. Реутский

8227. **Уравнения пластического течения. Юса** (ビンガム塑性流動に關する計算. 遊佐美津雄), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 3, 147—152 (японск.; рез. англ.)

Выведены новые ур-ния для расчета пластич. течения бингамовских жидкостей в круглых трубах. Распределение скоростей по сечению потока характеризуется ур-нием: $U = U_{\text{макс}} [1 - (b-a)^2 / (1-a)^2]$, где $U_{\text{макс}}$ — максим. скорость потока (вдоль оси трубы), *м / сек*; $b = r / R$; $a = r_y / R$; R — радиус трубы, *м*; r — радиус слоя, скорость которого определяется, *м*; r_y — радиус слоя, в котором касательные напряжения равны пределу текучести, *м*; $U_{\text{макс}}$ определяется из ур-ния: $U_{\text{макс}} = R^2 p g_c (1-a)^2 (4L\eta)^{-1}$, где p — падение давления в трубе, *кг-сила / м²*; L — длина трубы, *м*; η — вязкость, *кг-масса / м. сек*; g_c — переводный множитель, *кг-масса м / кг-сила сек²*. Предложены также методы определения потерь давления при ламинарном течении бингамовской жидкости, расчета вязкости и предела текучести по физ. константам. Б. Сумм

8228. **Расчет регулирующих вентилей. Уидман, Роуан** (Control-valve plug design. Wiedmann J. A., Rowan W. J.), Trans. ASME, 1956, 78, № 6, 1367—1372. Discuss., 1372 (англ.)

8229. **Отделение взвешенных частиц фильтрами с волокнистыми перегородками. Лерс** (Die Abscheidung von Schwebstoffen in Faserfiltern. Leers R.), Staub, 1957, № 50, 402—417 (нем.; рез. англ., франц.)

Возрастание скорости воздуха в начальный период фильтрации до 1 *см/сек* вызывает резкое снижение эффективности фильтра. После того, как фильтр проработал определенное время, понижения эффективности фильтра при повышении скорости воздуха не наблюдается. Сопротивление движению воздуха возрастает пропорционально его скорости. При длительной эксплуатации фильтра происходит образование вторичных волокон, состоящих из осевших частиц, что приводит к повышению эффективности и сопротивления фильтра. В. Гриншпун

8230. **Расчет цилиндрического и призматического электрофильтров. Махонько К. П.**, Сб. студ. работ. Ростовск. ун-та, 1957, вып. 3, 49—60

Излагаются результаты применения теории коронного разряда к расчету элемента небольшого лабор. трубчатого электрофильтра простейшего вида (цилиндрич. и призматич. с квадратным сечением), предназначенного для улавливания взвешенных частиц, содержащихся в нижних слоях тропосферы. Рассчитывались напряженность поля E в чехле короны и в остальном межэлектродном пространстве; связь между E и разностью потенциалов V, прилагаемых к электродам; величина тока короны, зависящего от V. Ю. С.

8231. **Исследование процесса очистки газов от активной гипсовой пыли мокрым способом. Перепелетчиков Е. Г.**, Сб. научн. тр. Белорусск. политехн. ин-та, 1957, № 56, 227—244

Дан теоретич. анализ работы промывного аппарата, предназначенного для улавливания гипсовой пыли из отходящих газов гипсового произ-ва. Аппарат представляет собой вертикальную шахту прямоугольного сечения с подачей запыленного газа в нижнюю часть и орошением газа водой посредством нескольких рядов форсунок, размещенных на разной высоте шахты. Эксперим. проверка аппарата при конц-ии пыли на входе ~10 *г/м³*, скорости газа 1,15 *м/сек*, падении давл. 6 *мм* вод. ст. и расходе воды 0,9 *кг/м³* показала эффективность пылеулавливания в 97%. Ю. Скорецкий

8232. **Пыль и её улавливание. Хансен** (Litt om støv og støvutskilling. Hanssen Leif J.), Medd. Norsk dampkjelforen., 1957, 34, № 2, 218—224 (норв.)

Описаны свойства пыли и конструкции масляных и звуковых пылеотделителей. К. Герцфельд

8233. **Распыление жидкостей в процессах химической технологии. I. II. Фрейзер, Эйзенклам, Домбровский** (Liquid atomisation in chemical engineering. I. II. Fraser R. P., Eisenklam P., Dombrowski N.), Brit. Chem. Engng, 1957, 2, № 8, 414—417; № 9, 496—501 (англ.)

I. Предлагается подразделение распылителей (Р) на 3 группы в зависимости от вида используемой энергии: 1) Р, использующие энергию вращения; 2) Р, использующие энергию давления жидкости и 3) Р, в которых распыление производится с помощью газа. Из большого числа факторов, влияющих на размеры капель, отмечается сильное влияние плотности газа, в котором происходит распыление. *II.* Рассматриваются ротационные распылители (РР). Анализ процесса образования капель при применении РР приводит к выводу, что энергия, передаваемая жидкости (Ж), пропорциональна скорости последней на выходе с РР. При увеличении расхода Ж, диаметра и числа оборотов РР увеличивается скольжение Ж по поверхности плоского диска. Так, при распылении 260 *кг/час* воды на гладком диске диам. 125 *мм* скорость воды на выходе составляет 0,8 окружной скорости диска, а при расходе воды 2600 *кг/час* она составляет $< 0{,}5$. Этот недостаток устраняется при использовании дисков, снабженных лопастями. Однако их наличие усложняет динамич. балансировку. Указывается, что механизм образования капель на РР зависит от расхода Ж. При малых расходах имеет место образование сплошного кольца Ж на периферии РР. Образование капель происходит благодаря турбулизации этого кольца на краю диска. С увеличением расхода Ж возрастающую роль в образовании капель приобретает трение Ж о воздух. При дальнейшем увеличении расхода Ж сплошное кольцо Ж выходит за пределы диска РР и образование капель происходит за его пределами. Размеры капель зависят от большого числа факторов. Средний диаметр капель (d в μ) определяется: $d = 1{,}38 \cdot 10^6 (1/N)^{0,6} (1/\rho)^{0,5} (Q/D)^{0,2} (\gamma/x)^{0,1}$, где N — число оборотов, 1/мин.; ρ — уд. вес Ж, *кг/м³*; Q — расход Ж, *кг/час*; D — диаметр диска, *м*; γ — поверхностное натяжение Ж, *дн/см*; x — смоченный периметр, *м*; $x = \pi D$ — для дисков без лопастей и $x = nb$ для дисков с лопастями (n — число лопастей и b — высота лопасти, *м*). В. Коган

8234. Скорость всплывания или опускания капель жидкости. Кли, Трейбал (Rate of rise or fall of liquid drops. Klee Albert J., Treybal Robert E), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 4, 444-447 (англ.)

Проводились опыты по измерению скоростей опускания или всплывания под действием разности уд. весов капель жидкостей в других жидкостях, не смешивающихся с первыми, с целью установления общего расчетного ур-ния для определения этих скоростей. Было исследовано 11 систем с различными физ. свойствами. Опыты производились в стеклянном сосуде с квадратным поперечным сечением размером 25 × 25 *см* и высотой 102 *см*. В результате опытов было установлено, что график зависимости между найденными скоростями капли и ее диаметром характеризуется наличием двух участков: участка, в котором происходит непрерывное увеличение скорости с увеличением диаметра капли, и участка, в котором скорость не зависит от диаметра. В результате использования теории размерности найдены следующие ур-ния: для первого участка $V_I = 38{,}3\rho_c^{-0{,}45}\Delta\rho^{0{,}58}\mu_c^{-0{,}11}d^{0{,}70}$ и для второго участка $V_{II} = 17{,}6\rho_c^{-0{,}55}\Delta\rho^{0{,}28}\mu_c^{0{,}10}\sigma^{0{,}18}$, где ρ_c — плотность дисперсионной среды, *г/см*³; μ_c — вязкость дисперсионной среды, *пуаз*; $\Delta\rho$ — разность плотностей дисперсной и дисперсионной сред, *г/см*³; d — диаметр сферы, имеющей тот же объем, что и капля, *см*; σ — поверхностное натяжение на границе раздела фаз, *дн/см*. Критич. диаметр, определяющий переход от V_I к V_{II}, находится совместным решением приведенных ур-ний и равен $d_c = 0{,}33\rho_c^{-0{,}14}\Delta\rho^{-0{,}43}\mu_c^{0{,}30}\sigma^{0{,}24}$. Было также установлено, что отклонение формы капли от шарообразной зависит от диаметра падающей капли, разности плотностей фаз и поверхностного натяжения на границе раздела последних. В. Реутский

8235. Гидроциклоны фирмы «Феникс». Рейбон (The Phoenix hydro-cyclone. Rabone Philip), J. S. Afric. Inst. Mining and Metallurgy, 1957, 57, № 12, 724—732 (англ.)

Описаны конструкции выпускаемых фирмой гидроциклонов и приведена характеристика их работы. Б.Л.

8236. Гидроциклоны, их устройство и расчет. Каган С. З. (Hidrocicloanele, constructia şi calculul lor. Kagan S. Z.), An. Rom.-Sov. Metalurgie şi constr. maşini, 1957, 11, № 2, 67—89 (рум.)

Перевод см. РЖХим, 1957, 17907.

8237. Максимальная производительность по твердому веществу многоступенчатых вихревых сгустителей. Янг, Хёйслер (Ausdehnung und maximaler Festkörperdurchsatz in mehrstufigen Wirbelschichtsystemen. Jangg G., Häusler W.), Chem.-Ingr.-Techn., 1956, 28, № 10, 633—638 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследована зависимость максимальной производительности одноступенчатого и многоступенчатого вихревых сгустителей от скорости потока, плотности жидкости, объемной конц-ии суспензии. Я. Дозорец

8238. Уравнение производительности сепаратора с центробежной выгрузкой осадка через сопла. Романков П. Г., Плюшкин С. А., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, № 39, 182—195

Приведены результаты теоретич. и эксперим. исследования тарельчатого сепаратора (ТС) с непрерывной центробежной выгрузкой осадка через сопла, применяемого для разделения плохо фильтрующихся суспензий. Эксперименты проведены на модели ТС с 18 тарелками диам. 90 *мм* и показали, что можно получать как кристаллические $[Mg(OH)_2]$, так и аморфные $[Fe(OH)_3]$ осадки с содержанием ≤25% твердых частиц. Дано ур-ние: $(V_{сг}/R^2\sqrt{gR}) = 0{,}88Fr_ц^{0{,}63}(\mu/\mu_в)^{-0{,}115}\cdot\Gamma_1^{-0{,}25}\cdot\Gamma_2^{2{,}1}$, где $V_{сг}$ — объемная производительность, $Fr_ц = \omega^2R/g$ — центробежный критерий Фруда (ω — угловая скорость вращения барабана, R — наружный радиус движущегося слоя суспензии); μ — динамич. вязкость дисперсной фазы; $\mu_в$ — динамич. вязкость воды при 20°; Γ_1 и Γ_2 — симплексы геометрич. подобия. Ю. Скорецкий

8239. Теория расчета колонн, заполненных деформирующимся материалом. Гребенюк С. М., Сахарная пром-сть, 1957, № 6, 55—61

Приведено ур-ние скорости фильтрации сквозь слой сжимаемого материала для случая одновременного поступления в колонну жидкости и материала при условии, что разность между их уд. весами незначительна и исходя из предположения, что изменение промежутков между частицами сжимаемого материала пропорционально самим промежуткам и падению давления по длине аппарата. Описан метод определения постоянных в этом ур-нии на примере обработки сахарной стружки в условиях работы сахарных з-дов. В. Реутский

8240. Исследование проницаемости уплотнительных и фильтрующих материалов. Илиев (Изследване на филтриращи материали, използувани като уплътнители и филтри. Илиев П.), Научн. тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст. Пловдив, 1956, 3, 409—417 (болг.; рез. русск.)

На лабор. установке исследована проницаемость по отношению к воздуху некоторых сортов асбестового картона в сухом и влажном состояниях, а также проницаемость этих материалов при фильтрации жидкостей. В. Жужиков

8241. Образование устойчивых монодисперсных эмульсий. Кремнев Л. Я., Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 37, 150—153

Установлена принципиальная возможность и предложен метод получения практически монодисперсных устойчивых эмульсий в обычных условиях, исключающих необходимость применения больших давлений. Эта возможность основана на представлении о том, что в механизме диспергирования больших капель основную роль играет их сжатие и растяжение до энергетически неустойчивых форм (цилиндр, эллипсоид), при достижении которых деформированные крупные капли самопроизвольно делятся на более мелкие. При этом затрачивается работа против сил поверхностного натяжения на увеличение поверхности капель при их диспергировании. Наличие поверхностноактивного эмульгатора снижает эту работу. В соответствии с таким представлением о механизме эмульгирования наиболее подходящими средствами его осуществления являются метод встряхивания жидкости в закрытом сосуде и метод движения в эмульгируемой системе гибкой спирали. Последний метод признан наиболее эффективным благодаря более широким возможностям его внедрения в произ-во. Отмечено, что в процессе эмульгирования этим методом решающее значение имеет структурированное состояние исходной эмульсии, обусловленное высокой конц-ией дисперсной фазы и наличием тонких защитных слоев. Устойчивые эмульсии более низких конц-ий могут быть получены, как это показали опыты, разбавлением конц. эмульсий разведенным р-ром стабилизатора или даже чистой дисперсионной средой. В. Реутский

8242. Способность пен, содержащих смесь цетилтриметиламмониевых солей и нафтола, удерживать воду. Нэш (The water-holding capacity of CTAB-naphthol foams. Nash T.), J. Appl. chem., 1957, 7, № 7, 392—397 (англ.)

Пенообразующая способность разб. водн. р-ров цетилтриметиламмониевых солей улучшается в присутствии эквимолекулярных кол-в нафтола вследствие

того, что скорость обезвоживания пены под действием силы тяжести значительно уменьшается. Это объясняется гелеобразной природой р-ров. Плотность пены при использовании для ее получения водопроводной воды больше, чем при применении дистил. воды, что может быть объяснено содержанием сульфатов в водопроводной воде. Увеличение конц-ии NaCl в воде до 200 *мг/л* повышает плотность пены. В. Жужиков

8243. **Исследование процесса смешения высоковязких жидкостей. Нагата, Янагимото, Йокояма** (Studies on the mixing of high viscous liquids. Nagata Shinji, Yanagimoto Masamichi, Yokoyama Tohei), Mem. Fac. Engng, Kyoto Univ., 1956, 18, № 4, 444—460 (англ.)

Представлены результаты исследования процесса смешения высоковязких жидкостей плосколопастными (ПМ), ленточными (ЛМ) и винтовыми с направляющей трубой (ВМ) мешалками. Исследованы также мешалки других видов (рамные, жалюзийного типа, якорные). Опыты проводились в сосудах с плоскими и сферич. днищами. Диаметры сосудов D: 10, 20 и 30 *см*. Высота жидкости в сосудах равнялась D. Наиболее однородное и быстрое смешение достигнуто при помощи ВМ и ЛМ. Для ВМ и ЛМ зависимость времени смешения Θ и скорости вращения мешалки n определяется соотношением: $\Theta n = \text{const}$; для ПМ $\Theta \sim n^{-1,4}$. Для ЛМ и ВМ Θ не зависит от D, а для ПМ $\Theta \approx D^{-0,56} n^{-1,4}$. Полное смешение при помощи ЛМ и ВМ достигается за время трехкратной циркуляции жидкости в сосуде. Общее число оборотов для этих мешалок, необходимое для полного смешения, а также суммарное число оборотов, необходимое для однократной циркуляции, постоянны и не зависят от скорости вращения мешалок. Одинаковые скорости смешения в аппаратах различных размеров могут быть получены при перемешивании геометрич. подобными мешалками при одинаковых n. Определено, что в ламинарной области Θn не зависит от вязкости жидкости. М. Панфилов

8244. **Перемешивание сухих твердых веществ в смесителе со спиральными скребками. Грейтхед, Симмондс** (Mixing patterns in helical-flight dry-solids mixers. Greathead J. A. A., Simmonds W. H. C.), Chem. Engng Progr., 1957, **53**, № 4, 194—198 (англ.)

Изучалось изменение соотношения между перемешиваемыми в-вами в различных точках смесителя во времени. Опыты производились в корытообразном смесителе промышленного типа с U-образным поперечным сечением длиной 122 *см*, шириной 46 *см* и глубиной 68 *см*, снабженном мешалкой с 6 спиральными скребками. Перемешиванию подвергались $MgSO_4$ и $NaHCO_3$. Загрузка $MgSO_4$ производилась после того, как предварительно загруженный $NaHCO_3$ перемешивался в смесителе в течение 1 мин. для того, чтобы он успел равномерно распределиться по всей длине смесителя. В результате опытов было установлено, что перемешивание в смесителе этого типа происходит очень быстро лишь в течение первых нескольких минут, после чего равномерность распределения $MgSO_4$ увеличивается очень медленно. Было также установлено, что число оборотов смесителя, величина зерен $NaHCO_3$ и насыпной вес $MgSO_4$ не оказывают существенного влияния на процесс перемешивания и лишь уменьшение загрузки заметно увеличивает эффективность перемешивания. Отмечено, что скорость перемешивания материала у поверхности приблизительно в 8 раз выше скорости перемешивания в глубине. В. Р.

8245. **Обобщенные характеристики работы аэраторов. Савельев А. А., Павлушенко И. С., Романков П. Г.,** Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, № 39, 155—173

Рассмотрены некоторые вопросы гидродинамики механич. аэраторов (А) с целью определения связи между затратами энергии и качеств. характеристиками работы А для наиболее распространенных конструкций А на основе общих положений теории подобия. В результате математич. анализа и эксперим. изучения работы А получены следующие выводы: 1) предложена классификация существующих А, основанная на различиях в способе подсасывания воздуха мешалкой; 2) проведено сравнение основных расчетных ур-ний для определения мощности, потребляемой центробежными и осевыми насосами и вентиляторами, корабельными и воздушными винтами, лопастными и пропеллерными мешалками; некоторые ур-ния приведены к обобщенной критериальной форме; 3) выведена обобщенная критериальная зависимость для определения потребляемой мощности в различных типах А, связывающая энергетич. и качеств. характеристику работы А: $K_N = A\,\mathrm{Re}_ц^a \cdot \mathrm{Fr}_ц^b \cdot K_{V_г}^c \cdot K_{V_ж}^d \cdot \Gamma^e$, где K_N — критерий мощности; $\mathrm{Re}_ц$ и $\mathrm{Fr}_ц$ — соответственно критерии Re и Fr, видоизмененные для процесса перемешивания; $K_{V_г}$ и $K_{V_ж}$ — критерии расхода газа и жидкости, являющиеся качеств. характеристикой процесса; Γ — симплекс геометрич. подобия. A, a, b, c, d и e — постоянные, зависящие от типа А; 4) выведены расчетные ур-ния для определения эффективности работы различных типов А. Б. Сумм

8246. **Исследование распыления жидкостей центробежными дисками. I. Зависимость размера капель от условий процесса. Риус-Миро, Отеро-де-ла-Гандара, Луис-и-Луис** (Estudio de la pulverizacion de liquidos en discos centrifugos. I. Tamaño de gotas y variables de la operacion. Ríus Miró A., Otero de la Gándara J. L., Luis y Luis P.), An. Real soc. esp. fís. y quím., 1957, **B53**, № 1, 73—86 (исп.; рез. англ.)

Выведено критериальное ур-ние для определения размера капель, образующихся при распылении жидкостей вращающимися дисками. Размеры капель зависят от числа оборотов и размера диска, физ. свойств жидкости и ее расхода. Распределение капель соответствует обычному логарифмич. закону. Расход жидкости составлял примерно 1 *см³/сек*. Б. Сумм

8247. **Выбор насосов для химических производств. Аддисон** (Pumps and their selection for chemical duties. Addison Herbert), Manufact. Chemist, 1957, 28, № 9, 411—415 (англ.)

8248. **Стандартизация центробежных насосов, применяемых в химической промышленности. Митчелл** (Standardization of centrifugal chemical pumps. Mitchell C. J. B. Paper. Amer. Soc. Mech. Engrs, 1957, № SA-77, 6 pp.) (англ.)

8249. **Компрессоры в химической промышленности. Пастонези, Гальбиати** (I compressori nell' industria chimica. Pastonesi Giuseppe, Galbiati Ambrogio), Rivoluzione industr., 1957, 5, № 55, 53—60 (исп.)

8250. **Некоторые сведения о работе аммиачных компрессоров. Аренд** (Notes on the functioning of ammonia compressors. Arend A. G.), World Réfrig., 1957, 8, № 5, 293—294, 297 (англ.)

8251. **Основы аэродинамики и применения вентиляторов. Альфредссон** (Aerodynamic and application fundamentals of fans. Alfredsson Per-Olof), Heat. and Air Treatm. Engr, 1957, 20, № 3, 63—67; № 4, 97—101 (англ.)

Начало см. РЖХим, 1957, 43445.

8252. **Исправление к статье «Центробежные газодувные машины для агрессивных сред». Черноусов Н. П.,** Хим. пром-сть, 1956, № 7, 448

К РЖХим, 1957, 43446.

8253. Теплоотдача в трубе при турбулентном потоке и определенном распределении температур стенки. Слейкер, Трайбус (Heat transfer in a pipe with turbulent flow and arbitrary wall-temperature distribution. Sleicher C. A., Jr, Tribus M.), Trans. ASME, 1957, 79, № 4, 789—797 (англ.)

На основании общего дифференциального ур-ния энергии выполнен теоретич. анализ условий теплоотдачи для стационарного турбулентного потока в гладких прямых трубах, т-ра стенки t_s которых меняется по определенному закону. Рассмотрены три случая: а) t_s = const; б) t_s изменяется по линейному закону в осевом направлении; в) тепловой поток через единицу поверхности стенки постоянен по длине трубы. Для указанных случаев выведены ур-ния, позволяющие вычислить распределение т-ры, интенсивность теплоотдачи, среднюю т-ру потока и критерий Nu. Ур-ния хорошо согласуются с многочисленными опытными данными. Ю. Петровский

8254. Теплоотдача в цилиндрических каналах с учетом потенциального распределения скоростей. Сингх (Heat-transfer in cylindrical channels involving potential velocity distributions. Singh Shiva Nandan), Chem. Engng Sci., 1957, 6, № 6, 283—285 (англ.; рез. франц.)

Выполнено точное решение задачи о распределении т-ры в потоке «поршневого» типа при течении его в цилиндрич. канале (при равномерном и постоянном выделении тепла в жидкости); т-ра стенок канала постоянна, а поток поступает при определенной задачной т-ре. Рассмотрен также такой случай, когда во входном сечении т-ра жидкости неодинакова: на одной части радиуса она постоянна, но отличается от постоянного значения на другой части радиуса, вследствие чего происходит теплообмен между этими слоями, сочетающийся с теплообменом со стенками и тепловыделениями в жидкости. Полученные результаты сопоставлены с выводами Топпера (РЖХим, 1956, 67340), выполнившего приближенное решение аналогичной задачи. Ю. Петровский

8255. Теплоотдача в цилиндрических трубах при одновременных естественной и принудительной конвекциях. Ворсё-Шмидт (Varmeovergang ved samtidig tvungen og naturlig konvektion i cylindriske rør. Worsøe-Schmidt P.), Kyltekn. tidskr., 1957, 16, № 3, 124—128 (датск.)

Приведены критериальные ур-ния и построены номограммы для определения величины Nu при ламинарном течении в вертикальных и горизонтальных трубах с учетом естественной конвекции. К. Г.

8256. Влияние шероховатости стенок трубы на конвективную теплоотдачу. Смит, Эпстейн (Effect of wall roughness on convective heat transfer in commercial pipes. Smith J. W., Epstein Norman), A. I. Ch. E. Journal, 1957, 3, № 2, 242—248 (англ.)

Исследованы теплоотдача и сопротивление семи различных металлич. труб (Т), выпускаемых пром-стью и отличающихся шероховатостью стенок. Опыты проводились на установке, основным элементом которой является теплообменник, образованный горизонтальной испытуемой Т и коаксиальной с ней Т большего диаметра: в кольцевое пространство подавался насыщ. водяной пар под давл. 1,4 *ати*, который конденсировался на наружной поверхности исследуемой Т; для уменьшения термич. сопротивления на стороне пара поверхность Т полировалась и покрывалась слоем олеиновой к-ты, что создавало условия для капельной конденсации. Через исследуемую Т продувался воздух, который при этом нагревался; определялись т-ры воздуха на входе и выходе, статич. давление и падение давления. Потеря напора определялась также в изотермич. условиях. Для исследованных труб отношение длины L к внутреннему диаметру D составляло (L/D) = 124÷231; длина обогреваемого участка 1570 *мм*; расстояние между точками измерения давл. 1690 *мм*; отношение D/e = 63,4÷64,1 (где e — высота шероховатостей), а величина D = 6,8÷12,7 *мм*. Установлено, что увеличение шероховатости приводит к некоторой интенсификации теплоотдачи, однако кол-во переданного тепла на единицу затраченной мощности уменьшается. Опытные данные не согласуются с выводами из известной аналогии между переносом кол-в движения и тепла (Colburn A. P., Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs., 1933, 29, 174), однако удовлетворительно соответствуют ур-ниям, полученным Мартинелли (Martinelli R. C., Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs., 1947, 69, 947). Ю. П.

8257. Теплоотдача от кипящих хладагентов в горизонтальных трубах. Пьер (Värmeövergången vid kokande köldmedier i horisontella rör. Pierre Bo.), Kyltekn. tidskr., 1957, 16, № 3, 129—137 (шведск.)

Приведены ур-ния и основанная на них номограмма для определения коэф. теплоотдачи α от кипящих F-12 и F-22 в горизонтальных трубах диам. 8—40 *мм* при частичном и полном испарении жидкости. К. Г.

8258. Влияние перемешивания на критическую разность температур в процессе теплоотдачи к кипящей жидкости. Прамук, Уэстуотер (Effect of agitation on the critical temperature difference for a boiling liquid. Pramuk F. S., Westwater J. W.), Chem. Engng Progr. Sympos. Series, 1956, 52, № 18, 79—83 (англ.)

Исследована теплоотдача к кипящему под атмосферным давлением метанолу при перемешивании его трехлопастной пропеллерной мешалкой диам. 76 *мм*. Скорость вращения мешалки изменялась от 0 до 987 об/мин. Тепло передавалось метанолу от медной трубки, нагреваемой изнутри паром. Разность т-р греющего пара и кипящего метанола изменялась от 38,5 до 101,1°. Определено, что крит. разность т-р для метанола ~ 28,3° не изменяется с увеличением скорости перемешивания. Для всех видов кипения тепловой поток возрастает с увеличением скорости вращения мешалки. При $\Delta t_{крит}$ тепловой поток увеличивается на 25% с увеличением скорости мешалки от 0 до 769 об/мин, а при других значениях Δt тепловой поток возрастает на 100%. Максим. значение коэф. теплоотдачи к метанолу с увеличением скорости перемешивания возрастает более чем на 20%. М. Панфилов

8259. Экспериментальное определение поверхностной плотности результирующего лучистого потока и коэффициента конвективной теплоотдачи при прогреве тел радиацией в лучепрозрачной среде. Масленников И. М., Тр. Моск. ин-та хим. машиностр., 1957, 12, 73—79

Предложена методика определения поверхностной плотности результирующего лучистого потока $E_{рез}$ и коэф. конвективной теплоотдачи α путем составления теплового баланса образца в процессе нестационарного прогревания его ИК-лучами. Рассмотрено прогревание невогнутой однородной и изотропной пластины, которое ведется симметрично расположенными излучателями с равной т-рой па всех поверхностях. Решением совокупности ур-ний, описывающих состояние излучающей системы с учетом теплоотдачи боковых поверхностей подогреваемого образца, получены выражения для α, $E_{рез}$ и поверхностной интенсивности аккумуляции тепла $q_{акк}$, причем для расчета этих величин в результате опыта должны быть вычислены скорость возрастания т-ры образца и изменение этой скорости по мере его нагревания.

Описана установка для определения этих величин с излучателями в виде металлич. панелей, обогреваемых элементами, которые выполнены в виде электрич. сопротивления. А. Ровинский

8260. **Характеристики дифенила как вещества для охлаждения ядерных реакторов. Фромм, Андерсон** (Engineering data for diphenyl cooled nuclear reactors. Fromm L. W., Anderson Kermit), Nuclear Sci. and Engng, 1957, 2, № 2, 160—169 (англ.)

Применение дифенила (Д) для охлаждения ядерных реакторов имеет преимущества, обусловленные его свойствами. Установлено, что Д весьма устойчив к воздействию нейтронного излучения высокой интенсивности; происходит переход ~30% Д в высшие полимеры, свойства которых не препятствуют применению образующейся смеси для охлаждения реакторов. Опыты, проведенные при т-ре Д до 320°, т-ре греющей поверхности 425°, скорости жидкости 7,6 *м/сек* и тепловой нагрузке 800 000 *ккал/м² час*, показали полную надежность системы охлаждения: на поверхности нагревателя после 145 час. работы не были обнаружены углеродистые отложения, а анализом установлено, что ~10% Д перешли в высшие полимеры. Приведены графики, выражающие зависимость упругости пара, плотности, теплоемкости, вязкости чистого Д от т-ры (до 450—530°). Коэф. теплоотдачи для Д выражается ур-нием: $h = X \cdot G^{-0,8} D^{-0,2}$, где G — весовая скорость; D — эквивалентный диаметр; X — коэф., величина которого определяется только физ. свойствами Д при данной т-ре; приведен график, выражающий X в зависимости от т-ры и разности т-р Д и поверхности. Построены диаграммы, выражающие т-ру плавления смесей Д с различным содержанием высших полимеров и кинематич. вязкость смесей при т-ре 130°. Ю. Петровский

8261. **Термоизоляционные материалы, используемые в химической промышленности. VII. VIII. Лопес-Гомес** (Los aislantes térmicos en la industria química. (VII. VIII. López Gómez Pedro), Ion, 1957, 17, № 186, 8—13; № 193, 428—433 (исп.)

Приведен расчет потерь тепла и падения давления при передаче пара на большие расстояния. Часть VI см. РЖХим, 1957, 36531. А. Гутмахер

8262. **Определение теплоизоляционных характеристик материалов. Феребауэр** (Měření tepelně isolačních vlastností materiálů. Ferebauer Rudolf), Věda a výzk. v průmyslu kožedeln., 1956, 2, 27—44 (чешск.; рез. русск., англ.)

8263. **Изоляция трубопроводов. Тринг** (Insulation of process piping. Thring E. H.), Canad. Chem. Process., 1957, 41, № 5, 58, 60, 62, 64, 66 (англ.)

Приведен расчет тепловой изоляции трубопроводов с определением наиболее экономичной ее толщины. Составлена номограмма, учитывающая теплопотери, разность т-р, теплопроводность материала, стоимость и толщину изоляции. Н. Кондуков

8264. **Регулирование температурного режима в зоне катализа теплоотводящими поверхностями. Гельперин И. И., Минскер К. С., Плоткин Е. Р.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 2, 233—237

Описан метод расчета поверхности теплопередачи холодильных трубок контактных аппаратов при шахматном и коридорном расположении трубок, исключающий вычисление средней разности т-р. Метод расчета позволяет оценивать распределение т-р в слое катализатора и в теплообменных трубках. М. Панфилов

8265. **О выборе основных параметров и схемы установки воздухоподогревателей к трубчатым печам. Рахмилевич Р. З.,** Энерг. бюл. 1957, № 8, 10—18

Описан воздухоподогреватель (В) новой конструкции для трубчатых печей с тепловой нагрузкой (12÷÷48) × 10⁶ *ккал/час*, эксплуатируемых на нефтеперерабатывающих з-дах. Конструктивно В выполняется из 2 трубчатых секций, образованных вертикальными трубками размером 51 × 1,5 *мм* при длине 5 *м* и включенных последовательно: в трубках движутся дымовые газы со скоростью 10 *м/сек*, а в поперечном направлении — воздух со скоростью 5 *м/сек*. Расчетный коэф. теплопередачи (с учетом загрязнения трубок) равен 20 *ккал/м² час град*; т-ра воздуха на входе 80°, на выходе 215°; т-ра дымовых газов на входе 400°, на выходе 200°; миним. т-ра стенок трубок по ходу дымовых газов равна 130°, что исключает возможность конденсации влаги (при т-ре окружающей среды ~15°). Вес В на 30÷50% меньше, чем у существующих моделей. Предложена новая схема включения В, обеспечивающая экономию 30÷50% расходуемой электроэнергии и в то же время поддержание т-ры стенок трубок на 15÷30° выше, чем в существующих В. Приведены характеристики В и вспомогательного оборудования для печей с различными тепловыми нагрузками. Ю. Петровский

8266. **Высокоинтенсивное сжигание топлив в химической промышленности. Фрейзер** (High intensity combustion in chemical engineering. Fraser R. P.), Trans. Instn. Chem. Engrs, 1957, 35, № 3, 219—243 (англ.)

Приведен обзор работ по высокоинтенсивному сжиганию топлив с большим напряжением топочного объема и применению подобных методов в пром-сти. Сообщаются данные о теоретич. т-рах горения различных топлив. Рассмотрены величина максим. скорости горения для газообразных и жидких топлив, глубина реакционной зоны в пламени, энергия активации, влияние избытка и недостатка воздуха на теплонапряженность топки, виды различных горелок и их особенности (роль материала, влияние турбулентности в потоке, конструкция). Приведены и обсуждены схемы камер сгорания для газообразного и жидкого топлив, в том числе тяжелого. Дана схема контроля режима горения при неизменной тепловой нагрузке и постоянном составе отходящих газов для атомизирующей горелки (контроль по первичному и вторичному воздуху, его кол-ву и давлению в горелке). Н. Кондуков

8267. **Изучение промышленных печей с целью совершенствования текущего производственного контроля их работы и теплотехнических испытаний. Нендорф** (Untersuchung von Industrieöfen zur laufenden betrieblichen Überwachung und zur vollständigen wärmetechnischen Prüfung. Naendorf B.), Gaswärme, 1957, 6, № 1, 47—51 (нем.)

Рассмотрены вопросы, связанные с эксплуатацией промышленных печей, отапливаемых газом, а также вопросы изоляции и тепловой инерции промышленных печей, регулировки подачи воздуха и газа в соответствии с анализом отходящих газов, регулировки длины и ширины факела. В. Реутский

8268. **Систематика промышленных печей и области их применения. Уссар** (Systematik der Industrieöfen und ihre Anwendungsgebiete. Ussar Max), Gaswärme, 1957, 6, № 1, 28—34 (нем.)

Рассмотрены основные типы промышленных печей (туннельные, камерные, вращающиеся), а также влияния вида теплопередачи и типа производственного процесса в печи (периодич. или непрерывный) на ее основные конструктивные элементы. В. Реутский

8269. **Расчеты по диаграммам. Марри** (It's all on the chart. Marree E.), Refrig. J., 1957, 10, № 9, 29—33 (англ.)

Кратко изложены принципы построения диаграмм состояния и основы расчета по ним холодильных цик-

лов. На примере расчета холодильного цикла с фреоном-12 показаны способы определения основных параметров: холодопроизводительности цикла, тепловых нагрузок аппаратов, энергетич. характеристик. А. Ровинский

8270. **Применение промежуточного давления в холодильных циклах с двумя компрессорами. Рази** (La pressione intermedia piu conveniente nei cicli frigoriferi a due compressioni. Rasi Antonio), Freddo, 1956, 10, № 1, 5—7, 9—10 (итал.)

8271. **Термоэлектрическое охлаждение в холодильной технике. Иоффе А. Л., Стилбанс А. С., Иорданишвили Е. К., Ставицкая Т. С.** (La réfrigération thermoélectrique. Ioffe A. I., Stillbans A. S., Iordanichvili E. K., Stavitzkaia T. S.), Rev. gén. froid, 1957, **34**, № 5, 535—536 (франц.)
См. РЖХим, 1957, 33252.

8272. **Применение фторсодержащих хладагентов в Германской Демократической Республике. Бариш** (Die fluorhaltigen Kältemittel der Deutschen Demokratischen Republik. Barysch G.), Technik, 1957, **12**, № 5, 396—398 (нем.)
Приведены физ.-хим. свойства наиболее употребительных фреонов и указаны требования к чистоте фреона-12 и фреона-22, применяемых в качестве хладагентов в холодильных установках. Кратко освещено состояние произ-ва фреоновых хладагентов в ГДР. А. Ровинский

8273. **Абсорбционные холодильные установки. Бонаугури, Гурджан** (Impianti frigoriferi ad assorbimento. Bonauguri Elisa, Gurdjian Vahan). Termotecnica, 1957, **11**, № 7, 321—332 (итал.)
Обзор. Библ. 44 назв. Г. Фонарева

8274. **Применение теплового насоса в Англии. Гриффит, Самнер** (The development of the heat pump in Great Britain. Griffith M. V., Sumner John A.), Heat. and Air Treatm. Engr, 1957, **20**, № 6, 136—148 (англ.)

8275. **Автоматическое оттаивание снеговой шубы с использованием источника скрытой теплоты. Нусбаум** (Automatic defrost utilizing a latent heat source. Nussbaum Otto J.), Refrig. Engng, 1957, **65**, № 7, 33—36, 60, 76—77, 80—82 (англ.)
Для оттаивания снеговой шубы, образующейся на поверхности испарителя компрессионной паровой холодильной установки, горячие пары хладагента направляются, помимо конденсатора, в испаритель, где происходит их охлаждение и сжижение. Перед поступлением в компрессор необходимо испарить хладагент и привести его в состояние, близкое к существующему при нормальном режиме работы. Для этой цели служит вспомогательный испаритель, в котором используется скрытая теплота затвердевания воды. Испаритель содержит ряд концентрич. змеевиков, внутри которых происходит испарение и перегревание хладагента, а на наружной поверхности образование льда. Ю. Петровский

8276. **Опыты по получению льда в конических формах. Ямада** (増量式製氷法の實驗. 山田治夫), 機械の研究, Кикай-но кэнкю, Sci. Mach., 1957, **9**, № 5, 580—584 (японск.)

8277. **О расчете многокорпусных выпарных аппаратов. Гантман Л. В.**, Хим. пром-сть, 1957, № 3, 169—170
Предлагается система ур-ний для расчета многокорпусной выпарной установки методом приближений. Система ур-ний пригодна для различных р-ров и для любого режима питания корпусов (прямоточного, противоточного и смешанного). А. Ровинский

8278. **Выпарные аппараты для тонкой химической технологии. Армстронг, Белл, Меррей** (Evaporators for the fine chemical industry. Armstrong C., Bell N. R., Murray H. D.), Manufact. Chemist, 1957, **28**, № 6, 263—268 (англ.)
Указаны требования, предъявляемые к аппаратуре для выпаривания р-ров термолабильных в-в в пищевой и фармацевтич. пром-сти. Рассмотрены наиболее эффективные конструкции выпарных аппаратов со стекающей и поднимающейся пленкой жидкости, а также с циркуляцией р-ра. Кратко рассмотрены выпарные установки с рекомпрессией пара и с циклом, включающим тепловой насос. Приведены некоторые данные и ур-ния для расчета процесса теплоотдачи при кипении в различных условиях. А. Ровинский

8279. **Конденсатоотводчик с колоколом для удаления конденсата из теплообменных аппаратов. Думитреску** (Oală de condensare cu clopot pentru drenarea condensatului din aparate de încălzire. Dumitrescu I.), Petrol şi gaze, 1957, **8**, № 2, 98 (рум.)
Конденсат поступает через штуцер снизу и удаляется через клапан, расположенный сверху. При поступлении в конденсатоотводчик пара последний собирается под колоколом, расположенным над впускным штуцером, поднимает его и с помощью рычага закрывает выпускной клапан. З. Хаимский

8280. **О способах выражения коэффициента массопередачи в диффузионных процессах. Агроскин И. И.**, Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1957, **2**, № 1, 91—94
Предложено новое определение сопротивления диффузии R и коэф. массопередачи K для диффузионных процессов, описываемых законом Фика: $g = D \cdot F \cdot \tau (\Delta C/l)$, где D — коэф. диффузии; F — поверхность диффузии; τ — время; l — длина диффузионного пути; C — движущая сила процесса. Величина $\rho = 1/D$ определяется как уд. сопротивление диффузии и является физ. характеристикой системы, зависящей от особенностей извлекаемого в-ва, обрабатываемого материала, р-рителя и температурных условий. Сопротивление диффузии является функцией l и F, т. е.: $R = \rho\, l/F = l/(DF)$. Тогда ур-ние Фика приводится к виду: $g = K \cdot \tau \cdot \Delta C$, где $K = 1/R = DF/l$. В данных определениях K и R принимается во внимание F, которая должна рассматриваться как суммарное сечение открытых для диффузии пор или пространства между инертными молекулами, через которое диффундирует извлекаемое в-во. Ю. Петровский

8281. **Использование данных по физическому равновесию для расчета оборудования. Часть II. Осберн** (Physical equilibrium for equipment design — II. Osburn James O.), Chem. Engng, 1956, **63**, № 12, 211—216 (англ.)
Описывается принцип построения диаграмм фазового равновесия для одно- и двухкомпонентных систем. Дается определение понятий ретроградной конденсации, относительной летучести и коэф. равновесия. Обсуждается применение ур-ния Клаузиуса — Клапейрона для расчета давления насыщ. пара. Описывается методика расчета данных о равновесии между жидкостью и паром в идеальных бинарных системах, а также определение т-р кипения и конденсации по этим данным. Начало см. РЖХим, 1957, 40007. В. Коган

8282. **Уравнение скорости молекулярной диффузии в дисперсной фазе. Джури** (A rate equation for molecular diffusion in a dispersed phase. Jury Stanley H.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, **3**, № 2, J8—J9 (англ.)
Выведено ур-ние для определения скорости молекулярной диффузии в дисперсной фазе, напр. в сферич. гранулах твердого материала, взвешенных в не-

прерывной фазе (жидкой или газообразной). Если с момента начала диффузии прошло достаточно большое время τ и значение комплекса $\pi^2 D\tau/R$ велико, скорость мол. диффузии $dw/d\tau$ может быть подсчитана по простому ур-нию $dw/d\tau = (\pi D/R^2)\ (w^* - w)$, где w и w^* — средние конц-ии диффундирующего в-ва в сферич. частице и на ее границе со средой, D — коэф. мол. диффузии и R — радиус сферы.

А. Ровинский

8283. **Простое электромагнитное устройство для распыления флегмы в колонне. Зелинский, Капчинская, Широкий** (Proste mechaniczne urządzenie do elektromagnetycznego sterowania podziałem flegmy. Zieliński A. Zb., Kapczyńska E., Szyroki Z.), Przem. chem., 1957, 13, № 3, 181—182 (польск.; рез. русск., англ.)

8284. **Испытание абсорберов. Маршалл, Брукс, Шейбел, Гейлорд, Гилмор, Хипкин, Крамис, Лайонс** (How to test absorbers. Marshall W. R., Brooks C. H., Scheibel E. G., Gaylord W. M., Gilmour C. H., Hipkin H., Kramis C. J., Lyons E. J.), Petrol. Refiner, 1957, 36, № 6, 187—192 (англ.)

Предлагается стандартный метод проведения испытания абсорберов и обработки опытных данных.

С. Крашенинников

8285. **Равновесие и массопередача при адсорбции. Кавадзоэ** (吸着における平衡と物質移動. 河添邦太朗), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1957, 21, № 5, 328—334 (японск.)

8286. **Центробежные экстракторы. Питерских Г. П., Валашек Е. Р.**, Хим. пром-сть, 1957, № 3, 158—165

Описаны принципы работы и основы расчета трубчатых, камерных и пленочных центробежных экстракторов.

К. Сакодынский

8287. **Достижения в области техники сушки. 2. Кирисака** (乾燥工學最近の進歩. その 2. 桐榮良三), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, 20, № 12, 695—699 (японск.)

Обзор. Библ. 52 назв. Часть I см. РЖХим, 1957, 40023.

Г. Фонарева

8288. **Интенсификация процесса сушки пастообразных материалов. Романков П. Г., Рашковская Н. Б.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1957, вып. 39, 78—85

Для интенсификации процесса сушки титановых белил (I) и углекислой медно-никелевой соли (II) применена барабанная сушилка (БС). Найдено, что перед направлением пастообразного материала (М) в БС его влажность должна быть снижена на формующей вальцовой сушилке до некоторого максим. значения $w_м$, при котором М перестает прилипать к стенке БС; для I $w_м \approx 35\%$ и для II $w_м \approx 70\%$. При 100—110° можно ожидать напряжения сушилки при обработке I $G = 15 \div 20$ *кг / м² час*. При т-ре 160° в течение 12 мин. I высушивается до 2% остаточной влажности, а при более высокой т-ре достигается полное высушивание; объемный коэф. теплоотдачи при этом составляет 425—736 *ккал/м³ час град*. При скорости воздуха около 1 *м / сек* имеет место значительный унос М, поэтому после БС необходимо устанавливать пылеулавливающее устройство. Исследован также процесс сушки литопона и ZnS в вакуумном шкафу лабор. типа при различных толщинах слоя М (до 30 *мм*), глубине вакуума и т-рах греющей поверхности. Найдено, что к концу процесса сушки т-ра М достигает некоторого постоянного значения, что может быть использовано как эффективный метод контроля процесса. В этот период можно существенно повышать т-ру греющей поверхности и увеличивать производительность вакуум-сушильных аппаратов. Получены расчетные ур-ния процесса вакуум-сушки: для периода постоянной скорости $w = w_н - (B_0 \cdot \tau / h) \cdot (T / T_0)^{7,75} \cdot (P / P_0)^{-0,4}$ и для периода падающей скорости $w / w_{кр} = e^{-A\tau/h^{1,8}} (T / T_0)^{7,3} (P / P_0)^{-0,2}$, где B_0 — влагоотдача при фиксированных условиях (напр., при $T_0 = 313°$ абс. и $P_0 = 760$ *мм* рт. ст.), *м / час*, определяемая опытным путем; τ — продолжительность процесса сушки, *час*; h — высота слоя, *м*; P — остаточное давление, *мм* рт. ст.; w, $w_н$ и $w_{кр}$ — текущее, начальное и крит. влагосодержания М, *кг / кг* абс. сухого в-ва; значения B_0, A и $w_{кр}$ находятся по эксперим. кривой сушки данного М при каком-либо одном режиме.

А. Ровинский

8289. **Удельная производительность трубчатых сушилок по испарению. Баунак, Рамлер** (Über die spezifische Verdampfungsleistung von Röhrentrocknern. Baunack Fritz, Rammler Erich), Freiberger Forschungsh., 1956, A, № 50, 101—143 (нем.)

Представлен обширный эксперим. материал по сушке бурых углей глухим паром в трубчатых вращающихся сушилках. Дано ур-ние для расчета уд. производительности m по испарению в *кг / м² час*: $m = 0{,}278 \cdot (Q_{id} / 20)^{0.167} (n / 6)^{0.22} (0{,}75 t_s - \tau + 36) f_{нк}$, где Q_{id} — идеальная уд. поверхность угля в *м² / кг*; n — число оборотов сушилки в мин.; t_s — т-ра насыщения пара; τ — т-ра на границе угля и трубы; $f_{нк}$ — поверхность соприкосновения угля в *м²* на 1 *м²* поверхности теплообмена. Рассмотрено влияние на величину m различных факторов, в том числе угла наклона трубы, формы перемешивающих устройств, величины зерен и влагосодержания угля, степени заполнения трубы, давления греющего пара и примеси воздуха в нем, наличия воздуха и пыли в угле. Приведены указания для повышения уд. производительности по испарению трубчатых сушилок.

Н. Кондуков

8290. **Сушка воздуха твердыми сорбентами. Ланг** (Lufttrocknung durch feste Sorbentien. Lang Otto), Kälte, 1957, 10, № 5, 185—187 (нем.)

Указывается на целесообразность применения твердых сорбентов (силикагель, алюмогель) для снижения абс. и относительной влажности воздуха в холодильных установках и установках кондиционирования воздуха. Приводятся характеристика некоторых сорбентов, технологич. параметры их работы в процессе сушки и регенерации.

В. Гриншпун

8291. **Термограммы изотермического процесса сушки силикагеля разных структурных типов. Казанський М.** (Термограми ізотермічного сушіння силікагелів різних структурных типів. Казанський М. Ф.), Наук. зап. Київськ. держ. пед. ін-т, 1957, 25, 5—20 (укр.)

8292. **Сушка инфракрасными лучами. Хигаси** (赤外線乾燥. 東堯), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси. J. Ceram. Assoc., Japan, 1957, 65, № 734, C25—C28 (японск.)

8293. **Сушилки.**— (Drying plant: simple and complex.—), Manufact. Chemist, 1957, 28, № 8, 370—375, 380 (англ.)

Рассматриваются различные конструкции сушилок, применяемых в фармацевтич. и хим. пром-сти. Приводятся их краткая характеристика, основные размеры и области применения.

С. Крашенинников

8294. **Расчет промышленных реакторов. Шёнеман** (Le calcul anticipé des réacteurs industriels. Schoenemann K.), Génie chim., 1957, 77, № 4, 89—101 (франц.; рез. англ., исп.)

На примере каталитич. р-ции хлорирования бензола дается метод расчета промышленного реактора с неподвижным слоем катализатора. По результатам

предварительных опытов строят графики в координатах выход по HCl — время контактирования W/F (W — вес катализатора в *кг*, F — расход HCl в *кг/час*) при различных т-рах. По этим графикам определяют объем промышленного реактора. Допустимый диаметр аппарата подбирают по кривым распределения т-ры внутри аппарата. Рассмотрены также графич. метод определения оптим. т-ры и степени превращения. Приведены методы расчета в случаях р-ций в жидкой фазе и р-ций в системе газ — жидкость.

З. Хаимский

8295. Усовершенствование метода расчета реактора. Чжу Жу-Цзинь (Update your reactor design method. Chu Ju Chin), Chem. Engng, 1956, **63**, № 12, 183—186 (англ.)

Определение ур-ния кинетики р-ции по опытным данным складывается из двух стадий: нахождения константы скорости реакции R при разных т-рах, исходя из одного и того же механизма р-ции, и выявления зависимости R от т-ры. Обсуждаются вопросы эксперим. определения R. Указывается, что значения R могут быть найдены двумя способами. Первый заключается в эксперим. определении степени конверсии X, представляющей собой отношение кол-ва получаемого продукта к расходу исходных в-в F при постоянных т-ре и объеме реактора V. Полученные данные откладываются на графике $X = f(V/F)$, причем R определяется графич. дифференцированием: $R = dX/d(V/F)$. Другой способ заключается в изменении X при различных значениях V. Указывается, что ур-ния абс. скоростей р-ций имеют ограниченное практич. значение для получения кинетич. ур-ний. Пред. сообщ. см. РЖХим, 1957, 40025.

В. Коган

8296. Избранные рефераты по использованию органических материалов в качестве замедлителей и охладителей в реакторах. Нэш, Бауринг (Selected abstracts on the use of organic materials as moderatorcoolants of reactors. Naish G., Bowring R. W. Repts. Atomic Energy Res. Establ., 1956, N Inf/Bib 105, 10 pp.) (англ.)

8297. Предварительная оценка применения псевдоожижения в ядерных реакторах. Моррис, Николс, Фenning (The application of fluidization techniques to nuclear reactors. A preliminary assessment. Morris J. B., Nicholls C. M., Fenning F. W.), J. Brit. Nuclear Energy Conf., 1957, **2**, № 1, 1—13. Discuss., 13—19 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 36561.

8298. Состояние техники исследования с целью построения кривых гранулометрического состава. Фридрих (Der Stand der Untersuchungstechnik bei Korngrößenkennlinien. Friedrich W.), Staub, 1957, № 50, 385—401 (нем.; рез. англ., франц.)

Описаны современные методы гранулометрич. анализа: просеивание сухое и мокрое, осаждение в жидкости и газе, воздушная сепарация. Рассмотрены условия проведения и точность результатов, обеспечиваемая соответствующими методами а также границы их применения. Результаты опытов сведены в графики $R = f(d)$, где R — содержание частиц диаметра d в процентах. Библ. 25 назв.

В. Гриншпун

8299. Стандартизация методов просеивания порошков. Джоглекар (Standardization of methods of sieving powders. Joglekar G. D.), ISI Bull., 1956, **8**, № 6, 212—218 (англ.)

Предложен новый, стандартный метод просеивания порошков, основанный на строгом регламентировании условий просеивания, в частности длительности просеивания и веса отбираемой пробы испытуемого материала.

В. Реутский

8300. Усовершенствованные методы определения размеров частиц. Хьюз (Improved methods of particle size analysis. Hughes T. H.), Engineer, 1957, **203**, № 5289, 860—864 (англ.)

Отмечено, что при определении размеров твердых частиц (ТЧ) обычный метод продувания воздуха через слой ТЧ, насыпанных в вертикальный цилиндр, не обеспечивает при малых скоростях отделения ТЧ размером < 5 μ вследствие образования агрегатов ТЧ. Предложена улучшенная методика работы на существующем приборе, состоящая в многократном пропускании воздуха перед началом анализа, что в значительной степени предупреждает образование агрегатов. Разработана конструкция прибора, в котором исследуемые ТЧ инжектируются потоком воздуха, подаваемого в начальный период с повышенной скоростью.

Б. Сумм

8301. Гранулометрический анализ порошков, не поддающихся ситовому анализу. Снелдерс (De bepaling van de deeltjesgrotteverdeling van poedervormige produkten in de «sub sieve range» gebruikmakend van de stromingsmechanica. Snelders H. A. M.), Analyst (Nederl.), 1957, **12**, № 2, 26—32 (гол.)

Описаны методы гранулометрич. анализа седиментацией и отмучиванием. Библ. 5 назв.

К. Герцфельд

8302. Определение размолоспособности стекла, трехсернистой сурьмы, двуокиси марганца и серы. Кривуца В. Ф., Тр. Всес. заочн. лесотехн. ин-та, 1956, № 2, 96—103

Определение проводилось по методу «постоянной тонины», предложенному Ленинградским научно-исследовательским котлотурбинным институтом. Пробы материалов в объеме 230 *см*³ с размером зерен 0,5—0,6 *мм* подвергались измельчению в фарфоровой шаровой мельнице емк. 1,5 *л* с помощью 44 фарфоровых шаров диам. 25 *мм*, при числе оборотов мельницы 47 об/мин. Мерой размолоспособности по этому методу считается вес фракции, проходящей через сито № 100, полученной при измельчении материала в течение 1 мин. В результате исследования установлено, что размолоспособность составляет (в *г/мин*): стекло 0,942, MnO_2 2,47, SbS_3 6,69, сера 4,87.

Н. Павлушкин

8303. Загрузка шаровых мельниц. Кроу (Grinding ball rationing. Crow Walter L.), Mining Engng, 1957, **9**, № 7, 750—752 (англ.)

Рассмотрен ряд факторов, влияющих на выбор оптимального размера стальных шаров (Ш), добавляемых к измельчаемому материалу (руде) после предварительного грубого помола. Добавление Ш позволяет: 1) увеличить производительность мельницы (М), 2) уменьшить расход энергии на 1 *т* продукта, 3) улучшить качество продукта. Определение диаметра Ш возможно с помощью эмпирич. ур-ния: $B = (FW_i/KC_s)^{1/2} S^{1/4} D^{-1/4}$, где B — диаметр Ш; C_s — относительная скорость (в % от критич. скорости М); D — внутренний диаметр М; F — диаметр отверстия сита, через которое просеивается 80% загруженной руды; S — уд. вес руды; W_i — показатель работоспособности; K — константа, зависящая от конструкции М и принятых размерностей.

Б. Сумм

8304. Оптимальная степень заполнения стержневых и шаровых мельниц перемалывающими телами. Нем (Betrachtungen zur optimalen Mahlkörperfüllung in Stab- und Kugelmühlen. Nehm Günter), Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 1956, **9**, № 6, 289—290 (нем.)

Приведено ур-ние, выражающее зависимость производительности мельницы от степени ее заполнения перемалывающими телами (ПТ). При исследовании ур-ния было найдено, что максим. значение производительности достигается при общем весе засыпаемых в мельницу ПТ, составляющем величину $x = F \cdot \gamma/2$,

где γ — «насыпной» вес ПТ, *F* — полный рабочий объем мельницы. Более низкая степень заполнения может быть вызвана необходимостью снизить потребляемую мощность и изнашивание ПТ и броневых плит. Повышение степени заполнения безусловно неэкономично. В. Гриншпун

8305. **Оптимальная скорость ковшевого элеватора. Ли** (What is best speed for your bucket elevator? Lee Chesman A.), Chem. Engng, 1956, 63, № 2, 202, 204 (англ.)

Рассматриваются вопросы работы ковшевых элеваторов с центробежной выгрузкой материала. Отмечается, что для предотвращения выделения пыли в процессе выгрузки необходимо, чтобы скорость перемещения элеватора была ⩾38 *м/мин*. С. Крашенинников

8306. **Выбор и применение металлических контейнеров для пастообразных или полутвердых продуктов. Кертис, Гартон** (Choosing and using metal containers for chemical specialty products. Curtis G. E., Garton L. M.), Package Engng, 1957, 2, № 3, 28—30, 32—35 (англ.)

8307. **Химическая очистка оборудования. Фиск** (How to clean equipment chemically. Fiske R. L.), Chem. Engng, 1956, 63, № 12, 187—190 (англ.)

8308 К. **Основные процессы и аппараты химической технологии.** [Учебн. пособие для хим.-технол. вузов]. Ч. 1 и 2. **Касаткин А. Г.** (ქიმიური ტექნოლოგიის ძირითადი პროცესები და აპარატები. [სახელმძღვანელო ქიმიურ-ტექნოლოგიურ უმაღლესი სასწავლებლისათვის]. ნაწ. 1, 2 კასატკინი ა.), თბილისი, „ტექნიკა და შრომა", 1956, 510 გვ. ნახაზ., 11 მ. 70 კ., Тбилиси, «Техника да шрома» [1956], 510 стр., илл. (груз.)

8309 К. **Курс лекций «Процессы и аппараты химической технологии». Ч. 2. Теплодиффузионные процессы. Вып. 8. Сост.: Авербух Я. Д., Заостровский Ф. П., Матусевич Л. Н.**, Уральский политехн. ин-т, Свердловск, 1957, 110 стр. илл.

См. РЖХим, 1957, 3291

8310 К. **Практика химической техники. Том. 3. Твердые системы. Кремер, Дейвис** (Chemical engineering practice. Vol. 3. Solid systems. Eds, Cremer Herbert William, Davies Trefor. London, Butterworth's Scient. Publs., 1957, vi, 534 XVIII pp., 95 sh.) (англ.)

8311 К. **Жидкостные сепараторы. Бремер Г. И.** М., Машгиз, 1957, 243 стр., илл., 10 р. 10 к.

8312 К. **Современные вибрационные измельчители без мелющих тел. Акунов В. И.** М., Промстройиздат, 1957, 75 стр., илл., 1 р. 80 к.

8313 Д. **Исследование фильтровальных тканей, применяемых для отделения пыли. Рефус** (Untersuchung von Staubfiltertüchern. Rehfus Wilhelm.— Diss., Dokt.-Ingr, Techn. Hochsch. Stuttgart, 1957, 94 S., ill.) (нем.)

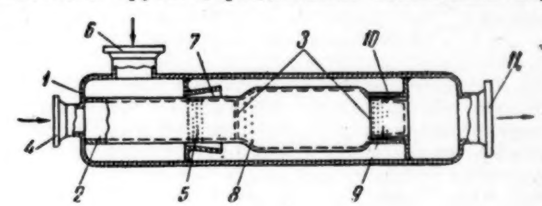
8314 Д. **Исследование физических свойств и абсорбционной способности некоторых углеводородов дифенилметанового ряда (применительно к сернистому газу и сероуглероду). Вильшау К. В.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Всес. н.-и. ин-т хим. реактивов, М., 1955, 7 стр.

8315 П. **Регулирование движения грубодисперсных твердых частиц в вертикальной трубе. Мей, Матесон** (Standpipe for coarse solids and method of operating. May Walter G., Matheson George L.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2746810, 22.05.56

Предложен метод регулирования скорости движения твердых частиц ($d > 200$ μ) сверху вниз по вертикальному стояку (С). Метод состоит в том, что снизу в С противотоком к направлению движения твердых частиц вводится сжатый газ со скоростью на 3—10 *см/сек* меньшей, чем скорость, при которой наступает режим псевдоожижения. При движении газа вверх по С происходит потеря давления, вследствие чего газ, расширяясь, увеличивает свою скорость. Для сохранения постоянства скорости газа избыточный объем его удаляется по отводящим трубам, установленным по высоте С через равные интервалы. Отводимый по этим трубам газ подается в аппарат, из которого частицы поступают в С, над уровнем слоя твердых частиц. Регулирование скорости движения газа производится в соответствии с показаниями манометров, установленных на С между отводящими трубками, при помощи вентилей, расположенных на каждой из отводящих трубок. В. Реутский

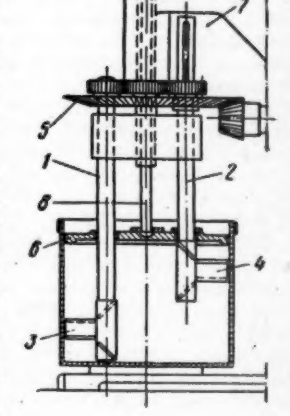
8316 П. **Устройство для смешения жидкостей. Слейтер** (Device for mixing fluids. Slayter Rudolf S.), Пат. США 2747844, 29.05.56

Описан аппарат для непрерывного смешения жидкостей, в частности для тяжелых погонов нефти. Аппарат состоит из цилиндрич. кожуха *1*, в котором соосно установлена труба *2*, разделенная сплошными пере-



городками *3* на три участка неравной длины. Первая жидкость подается через штуцер *4* и через отверстия *5* поступает в межтрубное пространство, в которое через штуцер *6* вводится вторая жидкость. Размеры и кол-во отверстий *5* выбираются такими, чтобы скорость проходящей через них первой жидкости значительно превышала скорость второй жидкости на входе в сопло *7*. Благодаря турбулизации потоков достигается хорошее перемешивание. Образовавшаяся смесь перемещается по соплу *7* и далее разделяется на два потока. Один из них по отверстиям *8* возвращается в средний участок трубы *2* и далее, выходя из нее через отверстия *9*, вторично перемешивается с другим потоком, проходящим через отверстия *10*. Готовый продукт удаляется через штуцер *11*. Б. Сумм

8317 П. **Смеситель для пастообразных материалов. Гёзер** (Misch- und Knetmaschine. Goeser Paul A.) [Draiswerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 953338, 29.11.56



Валы *1* и *2* с лопастями соответственно *3* и *4* приводятся во вращение шестеренчатым приводом *5*, получающим движение от электродвигателя. Крышка *6* жестко скреплена с *2*, но может свободно перемещаться относительно *1*. Перед загрузкой смесителя обрабатываемым материалом *1*, *2* и *6* совместно с *5* при помощи кронштейна *7*, соединенного с ручным механизмом (на рис. не показан), поднимают вверх. После загрузки смесителя, при помощи того же устройства *1*, *2* и *6* совместно с *5* опускают вниз в положение, показанное на рис. Затем включают элек-

тродвигатель и производят смешение. По мере уменьшения объема обрабатываемого материала *6* и *2* при помощи второго ручного механизма (на рис. не показан), соединенного с валом *8*, постепенно перемещают вниз, что обеспечивает желательное уплотнение материала в процессе смешения. Н. Баскина

8318 П. Пористая мембрана. Хесс (Porous membrane. Hess Frederic O.) [Selas Corp. of America]. Пат. США 2746607, 22.05.56

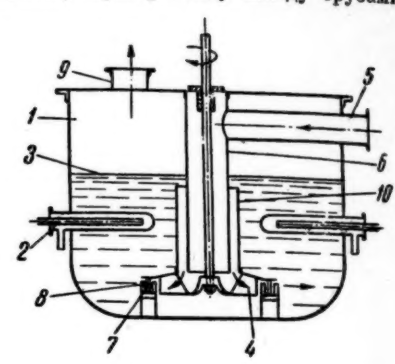
Мембрана (М) изготовляется заполнением кольцевого зазора между концентрич. расположенными пористыми трубками стеклянным волокном или каким-нибудь другим химически стойким волокнистым материалом, пропиткой его термореактивной смолой и последующим отверждением путем термич. обработки. Пористые трубки изготовляются из химически стойкого волокна аналогичным образом. М используется в сепараторах для разделения жидкостей в качестве устройства, вызывающего слияние маленьких капелек жидкости, являющейся дисперсной фазой. В отличие от применяемых в настоящее время М предложенная М характеризуется жесткостью конструкции, что устраняет возможность уменьшения объема пор М под действием давления сепарируемых жидкостей. В. Реутский

8319 П. Метод и аппарат для распыления и разделения жидкостей на компоненты с применением центробежной силы и вращающейся газовой среды. Моро (Procédé (et appareil), mettant en oeuvre, au sein d'un fluide gazeux en rotation, les effets pulvérisateur et séparateur de la force centrifuge, pour dissocier et séparer les liquides en leurs composants. Moreau Raymond-Georges). Франц. пат. 1114305, 11.04.56

Обрабатываемая жидкость вводится в аппарат с помощью сопел вблизи оси вращения газового потока, увлекается им и распыляется по мере продвижения к периферии на все более мелкие капельки. Распыление жидкости происходит в ограниченной области аппарата. Газовая среда, помимо вращательного движения, обладает еще поступательным движением от входа к выходу аппарата. По мере дробления капель их кинетич. энергия уменьшается и они начинают увлекаться поступательным движением газа. Так как отдельные компоненты жидкости имеют разные физ. свойства, их дробление до увлечения поступательным движением газового потока происходит до различных размеров и в различных частях аппарата. Таким образом, поток капель жидкости разделяется на несколько зон по числу компонентов, которые выводятся из различных точек аппарата. Направление поступательного движения газа и его скорость выбираются в зависимости от свойств компонентов. Для создания большой центробежной силы аппарат должен иметь небольшой диаметр. З. Хаимский

8320 П. Способ осуществления контакта газа и жидкости в центробежном всасывающем аппарате. Солане (Procédé de mise en contact intime de gaz et de liquide par laveur aspirateur centrifuge. Solanet Pierre) [Entreprise Rene et Jean Moritz]. Франц. пат. 1112393, 13.03.56

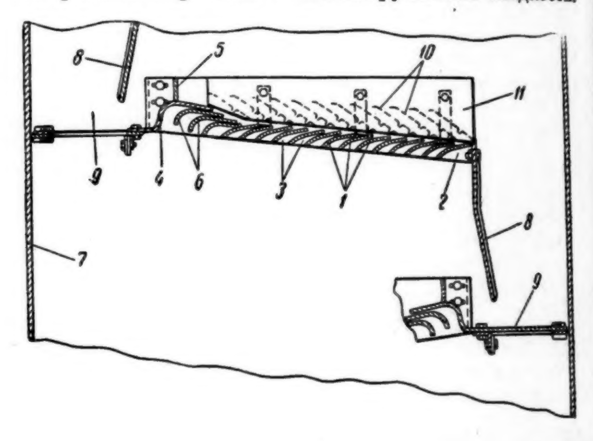
Процесс контактирования осуществляется в резервуаре *1*, снабженном устройствами *2* для охлаждения жидкости, которая заливается в *1* до уровня *3*. При помощи вращающегося лопастного устройства *4* жидкость в нижней части резервуара *1* приводится во вращательное движение и отбрасывается в направлении от центра к периферии. При этом происходит всасывание газа, который поступает по трубам *5* и *6* и отбрасывается *4* в том же направлении, что и жидкость. Смесь жидкости и газа приводится в тесное соприкосновение при прохождении через кольцевое устройство, состоящее из неподвижной части *7* и подвижной части *8*. В верхней части резервуара *1* смесь разделяется на газ, который уходит по штуцеру *9*, и жидкость, которая снова возвращается в *4* по кольцевому пространству между трубами *6* и *10*.



Приведены другие варианты конструкции аппарата, в частности применяемого в произ-ве серной к-ты. С. Гинзбург

8321 П. Устройство для контактирования газа и жидкости. Хаггинс (Gas — liquid contact apparatus. Huggins Clifford Andrew) [Koch Engng Co., Inc.]. Пат. США 2752139, 26.06.56

Эффективная тарелка (Т) для контактирования газа и жидкости отличается малым сопротивлением и может работать при небольших нагрузках по жидкости.



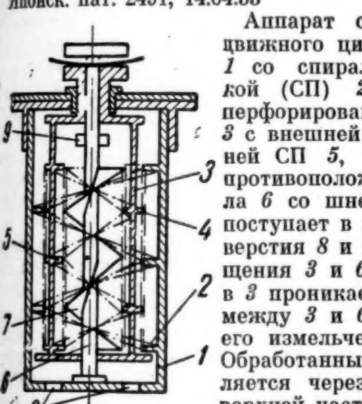
Т состоит из ряда изогнутых пластинок *1*, укрепленных на боковых несущих пластинах *2*; пластинки *1* образуют сужающиеся каналы *3*, в которых газ движется с возрастающей скоростью, выходя через щели, образованные верхними кромками пластинок *1*, в направлении движения жидкости. На входном участке расположена направляющая пластина *4*, на которой установлена вертикальная перфорированная перегородка *5*, распределяющая жидкость; пластины *6* особой конфигурации с одним рядом отверстий у кромки обеспечивают равномерное распределение жидкости; они особенно необходимы при небольших нагрузках по жидкости. Жидкость с вышележащей тарелки стекает через переливной стакан, образованный корпусом колонны *7* и перегородкой *8*, и через гидравлич. затвор в камере *9* поступает на рабочую поверхность Т. Для уменьшения уноса над пластинами *1* установлен ряд наклонных перфорированных пластин *10*, которые приварены своими боковыми кромками к несущим листам *11*. По ширине пластин

10, в горизонтальном направлении, выполнены полукруглые выступы, которые препятствуют всползанию жидкости по поверхности *10*, дополнительно турбулизируют газо-жидкостную смесь и повышают эффективность Т. Изменением наклона рабочей поверхности Т, размещением элементов *1* и *10*, изменением величины отверстий достигается предельно допустимое сопротивление Т при сохранении высокой эффективности.
Ю. Петровский

8322 П. **Контактирование пара с жидкостью. Колберн, Джонс, Пайл** (Vapor and liquid contacting. Colburn Allan P., Jones James B., Pyle Cyrus) [E. I. du Pont de Nemours & Co.]. Пат. США 2747849, 29.05.56

Описана конструкция ситчатой тарелки, которая обеспечивает нормальную работу колонны без проваливания жидкости при низких скоростях пара. При этом тарелка не дает чрезмерного повышения гидравлич. сопротивления при высоких скоростях пара. Тарелка имеет прямоугольные щели различной ширины. Более широкие щели могут быть или равномерно распределены между узкими или располагаться с одного края тарелки (со стороны входа жидкости). При низких нагрузках по пару работают только щели с большим поперечным сечением, а при увеличении скорости пара последний начинает проходить и через узкие щели.
С. Крашенинников

8323 П. **Аппарат для измельчения и смешения твердых материалов. Сибата** (粉砕混合装置 : 柴田信義). Японск. пат. 2491, 14.04.55



Аппарат состоит из неподвижного цилиндрич. корпуса *1* со спиральной перегородкой (СП) *2*, вращающегося перфорированного цилиндра *3* с внешней СП 4 и внутренней СП *5*, вращающегося в противоположную сторону вала *6* со шнеком *7*. Материал поступает в аппарат через отверстия *8* и в результате вращения *3* и *6* через отверстия в *3* проникает в пространство между *3* и *6*, где происходит его измельчение и смешение. Обработанный материал удаляется через отверстие *9* в верхней части *1*.
М. Гусев

См. также: Перемешивание 8705. Центрифуги 9213. Электрич. моделирование тепловых процессов 8340. Измельчение 8792. Сушилки 8703. Ректификация 9145

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы *А. М. Дробиз, Н. Я. Феста*

8324. **Измерения и автоматика в Советском Союзе. Борман** (Pomiary i automatyka w Związku Radzieckim. Borman Henryk), Pomiary, automat., kontrola, 1955, 1, № 4, 127—128 (польск.)

8325. **Пневматические измерительные и регулирующие приборы, основанные на методе равновесия сил. Яцужинский** (Pneumatyczne urządzenia miernicze i regulujące oparte na metodzie równoważenia sil. Jacórzyński Tadeusz), Pomiary, automat., kontrola, 1955, 1, № 2, 52—58 (польск.)

Сравниваются пневматич. приборы (ПП), действующие по принципу равновесия сил с ПП, основанными на принципе равенства перемещений, а также рассматриваются разные измерительные и регулирующие ПП первого вида — мембранного типа (передатчики давлений, усилители, регуляторы, преобразователи и др.). Приведен принцип действия ПП и их наборов, современные направления в схемах автоматич. регулирования (2- и 4-проводная схема).
K. Tuszyński

8326. **Эксплуатационный расчет надежности работы систем, содержащих большое число элементов. Дружинин Г. В.,** Автоматика и телемеханика, 1957, 18, № 7, 678—680

Предлагается метод расчета надежности работы системы, состоящей из большого числа элементов в случае постепенного выхода их из строя. Метод позволяет после каждого профилактич. осмотра элементов системы предсказывать надежность ее работы в дальнейшем.
Б. Вольтер

8327. **Основы и практика измерения уровня. Столл** (Principles and practices of level measurement. Stoll Henry W.), Chem. Ind. and Engng, 1957, 9, № 1, 25—34 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 46886.

8328. **Исследование электронного толщиномера. Броделл, Бреннер** (Further studies of an electronic thickness gage: circuitry, operating characteristics, and calibration. Brodell Frederick P., Brenner Abner), Plating, 1957, 44, № 6, 591—601 (англ.)

Производились исследования электронного прибора (П) для измерения толщины покрытий металлов. П основан на методе измерения электрич. сопротивления, причем использование явления скин-эффекта делает показания П мало зависящими от толщины основного металла. П состоит из 3 основных элементов: а) ВЧ-генератора с переключением на 3 фиксированные частоты (0,1; 0,5 и 2 *Мгц*); б) измерительной головки (ИГ) с катушкой; в) измерительной мостовой схемы с кристаллич. выпрямителями и указывающим гальванометром. Показаны методики калибровки П для различных случаев применения. П работает более точно при измерении хорошо электропроводящих покрытий на менее электропроводящих основаниях. Для измерения толщины изоляционных покрытий рекомендуется пользоваться микрометрич. винтом ИГ, для чего отсчитывается разность положений катушки относительно образца при одинаковых показаниях П на металле без покрытия и исследуемом образце. Измерять при помощи П толщину Ni-покрытий не рекомендуется, за исключением весьма ограниченных случаев. Калибровочные кривые нескольких П совпадают. П носит название «Дермитрон».
И. Ихлов

8329. **Правильное применение приборов для измерения температуры. Форрестер** (Correct use of temperature instruments. Important factors in their design and positioning. Forrester Andrew L.), Dyer, 1956, 116, № 1, 59, 61, 63—65 (англ.)

Описаны промышленные приборы для измерения т-ры, рассмотрены источники статич. и динамич. погрешностей и приведены рекомендации по выбору типов приборов и размещению их термочувствительных элементов.
А. Леонов

8330. **Измерение температуры во вращающихся объектах. Зедгинидзе Г. П.,** Измерит. техника, 1957, № 3, 49—53

Разработанный автором способ неискажающего токосъема при измерениях т-ры во вращающихся объектах сводится к нахождению такого искусств. оптимального теплового режима щеток в сочетании со способом их установки, подбором контактных материалов и конструктивных форм токосъемника, при которых будет достигнут максим. эффект улучшения контактных характеристик в возможно широком

диапазоне скоростей скольжения. Экспериментально установлено, что для токосъемников, выполненных в виде медных колец с медно-графитовыми щетками, наивыгоднейший режим работы в пределах скоростей скольжения 0—45 *м/сек* наступает при угле наклона щеток 18—20°, уд. нажатии 2000—2500 *Г/см*^{2} и т-ре подогрева щеток 95 ± 15°. Такой допуск для т-ры подогрева щеток позволяет не контролировать ее в процессе работы, что значительно упрощает эксплуатацию токосъемника. Установлено, что при измерениях т-ры обычно применяемыми термопарами абс. погрешность, вносимая системой токосъема, находится в пределах ±0,35—0,5°, а при измерении платиновыми или медными низкоомными (46—53 *ом* при 0°) термометрами сопротивления пренебрежимо мала (0,03—0,04°).

М. Людмирский

8331. **Измерение температуры при термической обработке металлов. Улиг.**— (Temperaturmessung in der Härterei. Uhlig P.), Fertigungstechnik, 1957, 7, № 5, 221—224 (нем.)

Обзор различных методов измерения т-ры, в том числе: а) по цветам побежалости (метод не точен); б) при помощи термокрасок и карандашей; в) по металлич. контрольным телам плавления (для т-р от 130 до 1100° с точностью до ±7°); г) водяным пирометром (калориметрич. метод), где контрольное тело, нагретое до яркости измеряемого металла, погружают в воду. Зная т-ру и кол-во воды, вес контрольного тела, повышение т-ры воды от тепла контрольного тела, определяют его т-ру; д) конусами Зегера (большие динамич. погрешности); е) разного рода термометрами, в том числе термометрами сопротивления; ж) термопарами; з) пирометрами полного и частичного излучения и цветовыми пирометрами. Приводятся рекомендации по применению вышеуказанных методов и некоторые данные о точности измерения.

И. Ихлов

8332. **Автоматическое регулирование температуры. Маттьюс** (Automatic temperature controls. Matthews Raymond H.), Prod. Engng, 1956, 27, № 9, 179—183 (англ.)

Обзор чувствительных элементов (Э) для регулирования т-ры с указанием температурной области их применения. Э, использующие расширение металла, обычно непосредственно связаны с контактирующим устройством и разделяются на 2 типа: а) со спаянными металлами (биметаллич.) и б) с механич. связью между двумя металлами. В последнем случае металл с большим коэф. расширения изготовляют в виде трубки, внутри которой помещают металл с меньшим расширением. Разность между т-рами срабатывания и отпускания термореле для биметаллич.— 1,5°, а для механич. связанных — 0,5°. Э, использующие расширение жидкости или газа, и паровые Э могут изготовляться как со встроенными контактами, так и с вынесенными. Указаны пути уменьшения погрешности от влияния окружающей т-ры на капилляр, соединяющий Э с контактным устройством. Для реле с этими Э получают точность срабатывания 1,5—2°. В качестве электрич. Э применяют термопары, термометры сопротивления и термисторы. Последние выгодно отличаются малыми размерами Э, большой чувствительностью и хорошей стабильностью при точности 1%.

И. Ихлов

8333. **Правила и нормы применения электрических термометров (термоэлементы и термометры сопротивления). Манасси** (Regole e norme per l'uso dei termometri elettrici (Termoelementi e termometri a resistenza). Manassi Virgilio), Strum. e automaz., 1957, 5, № 2, 51—54 (итал.)

Рассматривается проект правил и норм, разрабатываемый комитетом Итальянской теплотехнич. ассоциации с учетом германской практики.

Е. С.

8334. **Приспособление приборов для поддержания заданных температур к программному нагреву и охлаждению. Иванов О. С., Тарасов А. Н.**, Тр. Ин-та металлургии. АН СССР, 1957, вып. 1, 196—198

Описываемое приспособление, включаемое в цепь термопары и регулирующего гальванометра (или потенциометра), позволяет производить в печах охлаждение или нагрев сплавов с почти постоянной любой малой скоростью. Приспособление состоит из проволоки диам. 0,1 *мм*, через которую пропускается ток от батареи и которая под действием синхронного мотора или часового механизма перемещается, скользя по неподвижному контакту. Падение напряжения на переменной длине проволоки прибавляется к термо-э. д. с. термопары. Таким образом, контактный гальванометр поддерживает постоянной сумму термо-э. д. с. термопары и падения напряжения на проволоке. Проволока и скользящий контакт изготовляются из благородных металлов (платина и золото).

М. Людмирский

8335. **Определение содержания твердых веществ в отходящих газах при помощи электрических микровесов. Гаст** (Bestimmung des Feststoffgehaltes heißer Abgase mit der elektrischen Mikrowaage. Gast T. H.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, 29, № 4, 262—266 (нем.; рез. англ., франц.)

Испытан в производственных условиях опытный образец прибора (П) для определения содержания твердых в-в (пыли) в газах. В этом П анализируемый газ засасывается периодически с определенной скоростью и в течение определенного времени. Таким образом, через П просасывается определенное кол-во газа. Пыль из газа электростатически осаждается на пластинку микровесов. По окончании просасывания газа эта пластинка взвешивается электрокомпенсационным методом и содержание пыли определяется по приросту веса пластинки, после чего пластинка автоматически очищается полоской бархата, которая, в свою очередь, автоматически очищается встроенным в П пылесосом. После этого цикл измерения повторяется. Приведены снимки, описания, принципиальные схемы микровесов и устройства для осаждения пыли и схема включения П в газопровод. Микровесы состоят из пластинки, прикрепленной к измерительной системе магнитоэлектрич. прибора на растяжках. Катушка этой системы управляет входом усилителя, выходной ток которого направляется в ту же катушку для создания компенсирующего противодействующего момента. Возможно также применение сервомотора для закручивания подвеса весов. В последнем случае регистрируется угол закручивания торзионного подвеса. Постоянство нулевой точки весов составляет 10^{-7} *г* при максим. нагрузке в 2 *г*. Чувствительность весов 10^{-5} *г* на одно деление шкалы. Диапазон измерения 200 или 1000 *мг/м*^{3} пыли. П может применяться для подземных работ, а другая его модификация — для горячих газов. При высоких т-рах газа изоляция П выполняется из тефлона. Разработка П еще не окончена.

И. Ихлов

8336. **Автоматическое дистанционное измерение, регистрация и регулирование вязкости. Барамбойм Н. К., Овеченко Н. Г.**, Научн. тр. Моск. технол. ин-та легкой пром-сти, 1957, сб. 9, 78—87

Описываются 2 новых автоматич. вискозиметра. Маятниковый автоматич. вискозиметр (АМВ-1) работает по принципу измерения времени поворота диска или иного тела вращения, находящегося в вязкой среде. Прибор не имеет температурной компенсации. Действие импульсного автоматич. вискозиметра (АИВ-1)

основано на сравнении времени перемещения одинаковых тел в контролируемой и стандартной среде. Датчик состоит из тонкостенного алюминиевого герметически закрытого цилиндра с эталонной жидкостью и открытого полуцилиндра, погруженных в контролируемую среду. В торцевых частях обоих сосудов закреплено на упругих подвесах по одному шарику и смонтировано по 2 изолированных контакта. Прибор регистрирует разницу во времени перемещения обоих шариков между контактами под действием упругих подвесов. Преимущества АИВ-1 по сравнению с ротационным вискозиметром: простота регулировки и постоянство показаний; крайняя простота и компактность датчика; полная температурная компенсация; использование принципа дифференциального измерения, а следовательно, и учет возможных реологич. свойств среды. В качестве примеров применения АИВ-1 рассматривается ряд схем автоматизации из технологии произ-ва искусств. кожи. Даны принципиальные схемы и вариант конструктивного выполнения датчиков АМВ-1 и АИВ-1, а также схемы, иллюстрирующие приведенные примеры. Г. Людмирская

8337. **Рудничный карманный индикатор на сероводород. Масленников Б. М., Кавицкая Ф. А.,** Хим. пром-сть, 1957, № 3, 177—179

Индикатор представляет собой прибор фотоколориметрич. типа. Бумажная индикаторная лента, пропитанная спец. р-ром, под воздействием H_2S, находящегося в воздухе, приобретает определенную в зависимости от конц-ии сероводорода окраску, которая заметно не меняется в течение 2—3 мин. после приведения ленты в соприкосновение с воздухом (т-ра воздуха 15—30°, влажность 30—90%). Этого времени вполне достаточно для того, чтобы сравнить окраску ленты с цветной шкалой на приборе и приближенно установить содержание сероводорода в воздухе. Описываются конструкция индикатора и способы изготовления цветной шкалы и обработки индикаторной ленты спец. пропитывающим составом с последующей сушкой. Указывается порядок пользования прибором в рудничных помещениях. Прибор имеет небольшие габариты, прост в обращении и быстро действует. Г. Л.

8338. **Динамические свойства процессов, в частности при регулировании величины pH. Крамерс** (The dynamic behaviour of processes, in particular for pH control. Kramers H.), Trans. Soc. Instrum. Technol., 1956, 8, № 4, 144—153. Discuss., 153—155 (англ.)

Исследованы динамич. свойства процессов нейтр-ции и регулирования величины pH, контролируемых стеклянным электродом. Опытная установка для исследования процессов нейтр-ции состояла из «идеального смесителя», устройств для дозирования и пульсатора для изменения частоты подачи р-ров а) 0,05 н. H_3PO_4 и 2,5 н. NaOH; б) 0,05 н. HCl и 5 н. NaOH). Величина pH регулировалась электронным pH-метром. Констатированы 4 вида запаздывания (З) показаний. 1. З электроизмерительной системы $\sim$0,1 сек. 2. З, связанное со скоростью V перемещения жидкости вблизи электрода. При $V = 0,4$ *м/сек* З составляет $\sim$1 сек. 3. З изменения потенциала электрода при изменении конц-ии ионов у поверхности стеклянной пленки, зависит от состава стекла и толщины пленки. Для испытанных (английских) электродов З составляет 10 сек. 4. Буферное (демпфирующее) действие стеклянной мембраны. В рассматриваемом случае оно зависит от pH среды (при pH = 8 буферное действие в 100 раз больше, чем при pH = 6 или 10). При регулировании объем смесителя (характеризуемый его постоянной времени) должен быть большим сравнительно с максим. временем запаздывания. В то же время скорость размешивания должна быть максим. Библ. 13 назв. Л. Беленький

8339. **Практическое применение автоматических регуляторов pH в пищевой промышленности и для обработки промышленных и питающих вод. Чигал** (Praktické použití automatických regulátorů pH v potravinářství a k úpravě provozních i napájecích kotelních vod. Cihal K.), Prumysl potravin, 1957, 8, № 5, 235—238 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Описаны системы автоматич. регулирования pH в питающей воде котельных и промышленных водах, в частности на сахарных з-дах с непрерывной диффузией. Сравнение стеклянных и сурьмяных электродов (автоматически очищаемых щетками) показывает, что стеклянные электроды дают более точные данные, но срок службы их значительно короче. Е. Стефановский

8340. **Электрическое моделирование нестационарных тепловых процессов в теплообменниках. Коурим** (Die elektrische Nachbildung der instationären thermischen Vorgänge beim Wärmeaustauscher. Kourim G.), Regelungstechnik, 1957, 5, № 5, 163—167 (нем.; рез. англ.)

В последнее время уделяется значительное внимание расчету стационарных и переходных, нестационарных режимов теплообмена. Приводятся ур-ния, описывающие динамику прямоточного и противоточного теплообменников. Ввиду того, что расчеты по этим ур-ниям весьма громоздки и требуют большой затраты времени, рекомендуется применение электрич. модельных установок для решения этой задачи. Точное воспроизведение процессов теплообмена требует применения цепей с распределенными постоянными. Однако, так как это практически невозможно, приходится прибегать к упрощению, моделируя процессы с помощью звеньев (четырехполюсников) с сосредоточенными параметрами. Показываются основные принципы построения электрич. моделей теплообменников в зависимости от их типов. И. Ихлов

8341. **Применение электронной вычислительной машины. Пейн, Даниэлс** (Formulation by electronic computer. Payne John H., Jr, Daniels Stewart D.), J. Agric. and Food Chem., 1956, 4, № 11, 925—928 (англ.)

Сообщается о применении компанией Monsanto Chemical Co. (США) вычислительной машины IBM 702 для целей исследования процессов произ-ва гранулированных удобрений. Б. Вольтер

8342. **«Самодельное» вычислительное устройство облегчает проектирование. Аббот** ('Home-made' network calculator takes guesswork ou of planning. Abbott B. L.), Amer. Gas J., 1957, 184, № 4, 18—21, 23—27 (англ.)

Для исследования систем распределения газа применяется устройство, позволяющее воспроизводить работу газовой сети при помощи электрич. схемы. В основу таких схем положены следующие аналогии: напряжение тока соответствует давлению нагнетания газа; разность напряжений — перепаду давления; ток, протекающий через сопротивление,— потоку газа, проходящему по трубопроводу; ток, потребляемый нагрузочным прибором,— потреблению газа данным потребителем. Собранные таким образом схемы включают в себя ряд источников тока, сопротивлений и измерительных приборов. Схемы дают возможность изучить любой участок газовой сети. Не отличаясь большой точностью, эти устройства позволяют быстро решать многие вопросы, возникающие при проектировании газовых сетей. Б. Вольтер

8343. **О структуре телемеханических линий для рассредоточенных объектов. Ильин В. А.,** Автоматика и телемеханика, 1957, 18, № 7, 653—659

Рассматриваются вопросы выбора структуры проводных линий связи и их надежности в системах телемеханики для большого числа некрупных пунктов,

рассредоточенных на площади (напр., нефтепромыслы). Анализируются несколько структурных схем и даются рекомендации по выбору структуры линий связи. Б. Вольтер

8344. Выбор клапанных устройств для управления гидравлическими исполнительными механизмами. Шерер, Ли (Selecting power — control valves. I. Their air-oil characteristics. II. Their design and performance. Shearer J. L., Lee S.-Y.), Control Engng, 1956, 3, № 3, 72—78; № 4, 73—76 (англ.)

I. Характеристики клапанных устройств, рабочей жидкостью которых служат масло и воздух. Рассмотрены основные характеристики цилиндрич. золотников с различным числом окон, служащих для управления гидравлич. исполнительными механизмами. Приведена таблица, в которой сопоставлены показатели гидравлич. исполнительных механизмов для случая, когда рабочей жидкостью служит масло, и для случая, когда в качестве рабочей жидкости используется воздух.

II. Расчет клапанных устройств и их рабочие характеристики. Произведен параллельный расчет гидравлич. исполнительных механизмов с различными рабочими жидкостями (масло и воздух). В результате расчета установлено, что при одной и той же нагрузке на поршень гидравлич. сервомотора и при одном и том же давлении рабочей жидкости скорость установки поршня сервомотора после получения сигнала на входе в 45 раз выше, если рабочей жидкостью является масло. В. Реутский

8345. Редуцирование давления без изменения скорости потока. Диккинсон (Reducing pressure without changing the rate of flow. Dickinson G. F. R.), Municip. Engng, 1956, № 3457, 307 (англ.)

Описание применения редуцирующих клапанов для изменения давления воды без уменьшения скорости потока. Приведены краткие описания редуцирующих клапанов разных конструкций для крупных водопроводных установок. А. Леонов

8346. Предохранительные элементы. Кемпбелл (Elements of field processing — 25. Relief and venting equipment. Campbell John M.), Oil and Gas J., 1957, 55, № 1, 122 (англ.)

Приводятся рекомендации по оборудованию сосудов предохранительными устройствами и по устройству выхлопной линии. И. Ихлов

8347. Регулирование с программой по времени. Лейнингер (Time-function control and its applications. Leininger Joseph E.), Refrig. Engng, 1957, 65, № 6, 45—46, 82, 92 (англ.)

Общие соображения по применению систем позиционного регулирования с программой по времени для установок отопления, вентиляции и кондиционирования воздуха в крупных зданиях. Б. Вольтер

8348. Автоматическое регулирование установок разделения и улавливания H_2SO_4 — HNO_3. Бальдассини (Regolazione automatica degli impianti di separazione e recupero H_2SO_4 — HNO_3. Baldassini Luigi), Strum. e automaz., 1957, 5, № 4, 184—186 (итал.)

Применяемые на практике устройства для выделения и улавливания отработанных сульфонитратных смесей в нитрационных установках имеют денитратор, где HNO_3 отгоняется с помощью пара, оставляя в кубе слабую H_2SO_4. Постоянство т-ры в денитраторе поддерживается каскадным регулятором в интервале 100—110°, обеспечивая полноту разделения и равномерность процесса при колебаниях состава поступающей смеси и давления пара. Конц-ия выделенной H_2SO_4 определяется по электропроводности. Пары HNO_3 отсасываются вентилятором с регулятором вакуума. Т-ра автоматически регистрируется в нескольких важных точках процесса. Е. Стефановский

8349. Система автоматического регулирования работы аппаратов для выпарки каустика. Бальдассини (Sistema di regolazione automatica per evaporatori caustici. Baldassini Luciano), Strum. e automaz., 1957, 5, № 5, 235—236 (итал.)

Регулирование работы аппаратов для выпарки каустика, возвращаемого в процесс, в текстильном произ-ве основано на изменении точки кипения, т. е. изменении плотности каустич. р-ра, выходящего из аппарата, которое достигается путем поддержания постоянной разности т-р р-ра каустика и проходящего над ним водяного пара. Система заключает в себе электронный измеритель электропроводности, регистраторы расхода жидкостей и пара, уровнемер и регуляторы т-ры горячей воды, подъема точки кипения и т-ры крепкой жидкости. В системе осуществляется также устранение путем омывания водой инкрустаций, обнаруживаемых по показаниям приборов. Е. Стефановский

8350. Регулирование электропроводности в каустических сатураторах. Бальдассини (Regolazione della conducibilità nei saturatori caustici. Baldassini Luciano), Strum. e automaz., 1957, 5, № 3, 147—148 (итал.)

Для автоматич. регулирования процесса отбеливания конц-ия в ванне регулируется с помощью элемента для определения электропроводности и электронного пневматич. регулятора, регулирующего приток р-ра каустика. Е. Стефановский

8351 П. Дистанционное измерение давления жидкости в присутствии давления твердого материала. (Remote measurement of fluid pressure in the presence of a pressure exerted by solid material) [Maihak Akt.-Ges.]. Англ. пат. 724401, 23.02.55

Предлагается устройство для измерения давления жидкости при наличии давления твердых тел (грунта). Мембрана, воспринимающая давление, защищена от действия давления твердых тел при помощи пористого металлич. фильтра, принимающего на себя нагрузку твердого тела и хорошо пропускающего жидкость. Прогиб мембраны измеряется по частоте резонанса струны, прикрепленной одним концом к мембране, а другим — к стенкам прибора. Колебания струны возбуждаются и измеряются электромагнитом, помещенным вблизи струны. И. Ихлов

8352 П. Метод и прибор для измерения мгновенного расхода жидкости. Жальбер (Procédé et appareil pour la mesure du débit instantané d'un liquide circulant dans une canalisation. Jalbert Jean-Henry). Франц. пат. 1114147, 9.04.56

Особенность прибора (П) заключается в том, что при переходе к жидкости с другим уд. весом его кинематич. схема допускает быстрое приспособление к новым условиям. Чувствительный элемент состоит из 2 сильфонов, смонтированных навстречу и соединенных между собой трубкой, внутри которой на резьбе укреплена сменная диафрагма. Противоположные концы сильфонов прикреплены к корпусу. П устанавливается вертикально. Если измеряемая жидкость находится в сильфонах в неподвижном состоянии, то нижний будет больше растянут, так как гидростатич. давление в нем больше и штифт на соединительной трубке сместится вверх пропорционально уд. весу жидкости. Когда последняя начинает течь снизу вверх через диафрагму, штифт сместится еще больше кверху пропорционально квадрату расхода. Штифт через сектор и трубку связан с указательной стрелкой. Для перехода к жидкости с другим уд. весом достаточно, когда жидкость неподвижна, передвигая штифт по горизонтальной щели в зубчатом секторе, установить указательную стрелку на нуль. Для измерения весового расхода

необходимо умножить показания П на уд. вес, который известен по положению штифта. Благодаря выбранной схеме большой точности при изготовлении сильфонов не требуется. Для перехода к другому пределу измерения достаточно сменить диафрагму.

З. Хаимский

8353 П. **Метод и прибор для контроля титрования и других процессов. Фредиани** (Method and apparatus for control of titrations and other phenomena. Frediani Harold A.). Пат. США 2740694, 3.04.56

Предложенный прибор для автоматич. титрования характеризуется тем, что титрующее в-во вводится в сосуд для титрования заданными порциями с заранее определенной варьируемой скоростью (с помощью электромагнитного клапана, управляемого реле времени), размешивание реагентов осуществляется магнитной мешалкой и достижение эквивалентной точки сигнализируется с помощью погруженных в р-р электродов. Последние могут быть кондуктометрич. или потенциометрич. типа (напр., поляризованные электроды). С помощью патентуемого прибора может осуществляться прямое и обратное титрование с повторением этого процесса заданное число раз, а также наблюдение за протеканием хим. р-ции с сигнализацией достигнутого состояния (по величине потенциала, электропроводности и т. д.). Прибор позволяет варьировать метод контроля эквивалентной точки, изменять соотношение смешиваемых компонентов, включать исполнительный механизм в случае поступления электрич. сигнала заданной величины и изменять положение задатчика, не прерывая течения процесса.

Л. Беленький

См. также: Применение радиоактивных изотопов в пром-сти 8565. Ротаметры 7758. Температурный контроль работы пастеризаторов 9701. Новые пути газового анализа в сочетании с газовой хроматографией 7544. Методы анализа природных газов 9346. Прибор для определения влажности, основанный на явлении ядерного магнитного резонанса 9600. Кондуктометр для измерения влажности зерна 9613. Автоматические весовые дозаторы для составляющих бетона 8826. Автоматизация процессов окраски 9900. Автоматизация резиновой пром-сти 9947. Применение приборов в пищевой пром-сти 9595. Автоматизация консервного произ-ва 9669

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

8354. **Борьба с коррозией. Кат, Кат** (Corrosion what you can do about it. Kut D., Kut S.), Plant Engng, 1957, **11**, № 5, 139—140 (англ.)

Краткое описание электрохим. механизма коррозии металлов и общих методов борьбы с коррозией. Отмечается роль кислорода в р-ре, т-ры и pH р-ра.

И. Левин

8355. **45 лет коррозионных исследований. Данные Бюро стандартов. Романов** (Results of Bureau of Standards. 45-year corrosion study. Romanoff Melvin), Petrol. Engr, 1957, **29**, № 3, D-20—D-23 (англ.)

Описаны результаты исследования подземной коррозии, проведенные с 1910 по 1945 г. Национальным бюро стандартов. Приводятся данные испытаний 37 000 образцов (330 разнообразных материалов) в 128 пунктах США, отвечающих 95 типам почв. Рассматриваются также результаты лабор. исследований, связанных с электрич. и электрохим. вопросами подземной коррозии и с изучением катодной защиты.

В. Романов

8356. **Коррозия и антикоррозионная защита. Часть I, П. Этерен-Панхёйзер** (Korrosion und Korrosionsschutz. Oeteren-Panhäuser K. A. van), Beiztechnik, 1957, 6, № 6, 61—64; № 7, 73—76 (нем.)

Обзор.

В. Левинсон

8357. **Современные способы защиты от коррозии. Бюрер** (Moderne Korrosionsschutzmethoden. Bührer E.), Schweiz. techn. Z., 1957, **54**, № 29, 628—630 (нем.)

Обзор способов очистки, подготовки к окраске и окраски стали с целью защиты от коррозии.

М. Кристаль

8358. **Работа по коррозии Британского общества по исследованию железа и стали. Хадсон** (Les travaux sur la corrosion de la British Iron and Steel Research Association. Hudson J. C.), Corros. et anticorros., 1957, 5, № 3, 69—75 (франц.)

Доклад на I Европейском конгрессе по коррозии, прочитанный 19 ноября 1956 г. в Париже. Приводятся основные выводы, вытекающие из важнейших работ, проведенных обществом. Сравнительные коррозионные испытания в атмосферных условиях образцов из обычной стали и из стали с незначительным содержанием Cu показали преимущества последних, выражающиеся в снижении скорости коррозии на 20%. В морской и пресной воде стали, легированные Cu, не обнаружили преимущества перед обычными. Испытания сталей с содержанием незначительных добавок спец. элементов (Al, Cr, Cu, Mo, Ni, Cr + Al, Cr + Cu и др.) показали, что в атмосферных условиях стали, легированные Cr, Ni, Cr + Cu, имеют стойкость, в 3 раза превышающую стойкость обычной стали. Работы по изучению влияния климата на атмосферную коррозию, проводившиеся на коррозионных станциях, расположенных от полярного круга до Южной Африки и от США до Сингапура, подтвердили ранее установленные положения о том, что коррозия стали становится заметной при влажности, превышающей 70%, и что даже в атмосфере, в которой влажность превышает критич., коррозия проявляется только при наличии загрязненной атмосферы. В морской воде заметное преимущество в коррозионном отношении имеют стали, легированные Cr в кол-ве $\geqslant 1,5\%$, причем сопротивляемость коррозии растет с увеличением содержания Cr (до 3%).

Я. Матлис

8359. **Теория подземной коррозии металлов. Томашов Н. Д.**, Успехи химии, 1957, **26**, № 2, 139—163

Указывается, что общее кол-во металла в виде подземных трубопроводов достигнет в СССР в конце 1960 г. 30 млн. *т*. Устанавливаются основные закономерности протекания анодного процесса для Fe в почвенных условиях и рассматриваются возможные причины торможения анодного процесса. Описаны возможные катодные процессы и случаи в почве, а также механизмы водородной и кислородной деполяризаций. Выведено ур-ние для определения значения потенциала катода в зависимости от времени и показано, что основной катоднодеполяризующей р-цией в условиях исследования являлся процесс ионизации кислорода. Установлен характер контроля почвенной коррозии. Отмечается, что для большинства почв при микропарах и средних макропарах будет преобладать катодный контроль коррозионного процесса. В очень рыхлых и относительно сухих почвах постепенно по мере увеличения кислородной проницаемости будет осуществляться переход от катодного контроля к преобладающему анодному, а также произойдет некоторое возрастание роли омич. фактора, в особенности при крупных макропарах. Рассматриваются особенности работы коррозионных пар при почвенной коррозии. Автор считает, что практич. данные и лабор. исследования позволяют предполагать, что в почвенных условиях основной причиной возникновения крупных

макрокоррозионных пар является дифференциальная аэрация. Другими причинами крупных макропар могут быть неоднородность почв, различная глубина залегания конструкции, краевой эффект поверхности металла, несплошность окисных слоев на поверхности металла, контакт разноименных металлов. Рассматривается роль микро- и макропар при оценке коррозионной активности почв. Эта роль будет находиться в тесной зависимости от размеров и протяженности металлич. сооружения. Рассматривается влияние организмов на коррозию металлов в почве, хим. р-ции процессов анаэробной биокоррозии. Сформулированы некоторые общие направления борьбы с почвенной коррозией, вытекающие из изложенных основ теории почвенной коррозии. В. Притула

8360. Механизм коррозии металлов в узких зазорах и щелях. II. Коррозия железа в растворах замедлителей. Розенфельд И. Л., Маршаков И. К., Ж. физ. химии, 1957, 31, № 1, 72—82 (рез. англ.)

Исследование ставило целью получить колич. данные по коррозии (К) Fe в зазорах различной величины и вскрыть механизм коррозионного разрушения. Коррозионное поведение Fe в зазорах изучалось в р-ре электролита (30 *мг/л* NaCl + 70 *мг/л* Na_2SO_4) в присутствии замедлителей К: $NaNO_2$, $K_2Cr_2O_7$, $ZnSO_4$ и Na_2HPO_4. При введении анодного замедлителя К ($NaNO_2$) при широких зазорах (0,7—1 *мм*) коррозионных поражений не наблюдалось. При более узких зазорах (0,05—0,5 *мм*) наблюдалась сильная К. Результаты испытания Fe в той же среде, когда металл в зазоре контактирует с металлом, омываемым электролитом, показали, что в этом случае наибольшие потери в весе и максим. интенсивность К наблюдались при зазоре 0,35—0,45 *мм*, причем увеличение поверхности, омываемой электролитом, ведет к возрастанию К в зазоре. Возрастание конц-ии $NaNO_2$ ведет к уменьшению К Fe в зазоре. При увеличении т-ры скорость и интенсивность К значительно возрастают. Изучение необратимых потенциалов показало, что К металла в зазоре и в электролите в начальный момент одинакова. Через 1—2 суток Fe в зазоре имеет более отрицательный потенциал. По истечении 20—30 суток разность потенциалов достигнет 0,55 *в*. При введении в исходный электролит 2 *г/л* Na_2HPO_4 в зазорах К Fe невелика и не превышает $16 \cdot 10^{-6}$ *г/см²* в сутки. Интенсивность К с уменьшением зазора падает. При контакте с металлом, омываемым электролитом, К металла в зазоре возрастает. При соотношении площадей S_1 (металла в зазоре) к S_2 (металл, омываемый электролитом), равном 1 : 1, К составляет $40 \cdot 10^{-6}$ *г/см²* в сутки. Увеличение конц-ии Na_2HPO_4 ведет к уменьшению К в зазоре. При конц-ии в исходном электролите 1 *г/л* $K_2Cr_2O_7$ полностью подавляется К Fe, находящегося в электролите, но на Fe в зазоре наблюдаются язвенные разрушения. С уменьшением ширины зазора К возрастает. Добавка 2 *г/л* $ZnSO_4$ замедляет К Fe в зазоре и в объеме электролита. Наличие контакта Fe в зазоре с Fe в объеме электролита не изменяет скорости К. Показано, что замедлители К могут быть разделены на 2 группы. К первой относятся замедлители, вызывающие при определенной конц-ии сильную К Fe в узких зазорах ($NaNO_2$, Na_2HPO_4, $K_2Cr_2O_7$), а ко 2-й — катодные замедлители. не вызывающие усиленной К в узких зазорах ($ZnSO_4$). Приводится объяснение механизма К в р-рах замедлителей обеих групп. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 59692. Р. Салем

8361. Методика определения поляризационного и омического сопротивлений в локальных элементах, работающих под тонкими слоями электролитов. Розенфельд И. Л., Павлуцкая Т. И., Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 4, 446—449

Предлагается метод определения каждого вида сопротивления (анодного, катодного и омич.) в локальных элементах с помощью использования кривых распределения потенциалов на поверхности коррозионного элемента (КЭ) с электродами, расположенными в одной плоскости. Для выяснения механизма коррозии металлов в тонких слоях электролитов изучено электрохим. поведение ряда моделей КЭ (Cu—Fe, Cu—Al) и рассчитана относительная доля каждого вида контроля коррозионного процесса. Полученные данные показывают, что работа КЭ под тонкими слоями электролитов (до 70 *мк*) почти не зависит от омич. сопротивления, а определяется лишь поляризацией электродов, причем в основном катодной. Для металлов, способных пассивироваться, доля анодного контроля в тонких слоях электролитов составляет значительную часть. Для остальных металлов также происходит увеличение анодного поляризационного сопротивления (а до некоторой степени и омического) с уменьшением толщины слоя и при переходе к разб. электролитам. В микроэлементах в тонких слоях электролитов коррозионный процесс будет протекать с анодно-катодным контролем, а не с анодно-омическим. Вячеславова

8362. Метод определения омического сопротивления пограничного слоя металла, свободно корродирующего в растворах электролитов. Балодис Ю. Р., Zinātniskie raksti. Latv. univ., Уч. зап. Латв. ун-т, 1956, 9, 89—98

Метод основан на сравнении внутренних сопротивлений 2 гальванич. элементов: испытуемый металл — к. э. и амальгамированный Al — к. э. Найдено, что скорость коррозии металла обратно пропорциональна омич. сопротивлению пограничного слоя. Для Al после 3-дневного его пребывания в 1 н. $Al_2(SO_4)_3$ омич. сопротивление пограничного слоя равно $7{,}1 \cdot 10^3$ *ом см²*. А. Чемоданов

8363. Связь между электроизмерениями на деформированном металле и его коррозией. I. Общие положения по вопросу об электрических неустановившихся процессах на границе раздела фаз. Фанк, Гиддингс, Кристенсен, Эйринг (Strain electrometry and corrosion I. General considerations on interfacial electrical transients. Funk Albert G., Giddings J. Calvin, Christensen Carl J., Eyring Henry), Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1957, 43, № 5, 421—429 (англ.)

Влияние деформации на электрохим. поведение металла и его коррозию рассматривается с точки зрения влияния деформации на целостность окисной пленки на металле. Приводятся данные по снижению потенциала Cu во времени в результате деформирования проволоки, не противоречащие взгляду о состоянии окисной пленки, как о решающем факторе электрохим. поведения, на который влияет деформация. На основе общих рассуждений выведено выражение для максим. смещения потенциала (ΔV_m) в результате деформации: $\Delta V_m = kT/(ze) \ln \left[(\Sigma u_{i_0}' \Sigma v_{i_0}) / (\Sigma v_{i_0}' \Sigma u_{i_0}) \right]$, где z — кол-во переносящихся электронов в элементарном акте, e — заряд электрона, u_{i_0}' и u_{i_0} — скорости катодной и анодной р-ций при максим. смещении потенциала, а V_{i_0}' и V_{i_0} — начальные скорости этих же р-ций. И. Левин

8364. Измерение емкости для изучения окисдных пленок на металлах. Уанклин (Use of capacity measurements for the study of oxide films on metals. Wanklyn J. N.), Nature, 1956, 177, № 4514, 849—850 (англ.)

С помощью измерений емкости C двойного слоя в 0,1 н. H_2SO_4 на электродах из Zr (I) и различных Zr-сплавов (II), подвергавшихся предварительно длительному (72 ÷ 520 час.) воздействию водяного пара при

325°, определена скорость коррозии (СК) I и II. Параллельно с измерениями *C* производились весовые определения толщины оксидных пленок (ОП). Сделан вывод, что внезапное увеличение СК, наступающее в процессе длительной экспозиции при т-рах ~300°, связано с растрескиванием только внешней поверхности ОП, причем в трещины может проникать вода. На поверхности металла остается тонкая сплошная ОП, контролирующая СК. По мнению автора, измерение *C* позволяет гораздо лучше оценивать СК оксидных покрытий, чем обычное определение толщины ОП.

И. Зайденман

8365. **Современные знания и представления о росте и строении защитных слоев на поверхности алюминия.** **Гинсберг** (Beitrag zu den heutigen Kenntnissen und Vorstellungen vom Wachsen und Aufbau der Schutzschichten auf der Aluminiumoberfläche. Ginsberg Hans), Z. Metallkunde, 1957, 48, № 6, 357—360 (нем.; рез. англ.)

Обзор. Указывается, что пленки (П) на Al состоят из 2 ч: непосредственно на поверхности металлич. Al возникает плотный «барьерный» слой (С), при дальнейшей обработке Al образуются пористые С. Свойства пористого С зависят как от условий его получения (состава электролита, т-ры, добавок), так и от ориентации кристаллов между Al и плотным С, скорости кристаллизации и отношения объема металла к объему окисла. Приведен микрохим. состав П, полученных в различных условиях. Показано, что обработка пористого С в сернокислых электролитах приводит к смыканию пор. Хим. анализ таких П обнаружил наличие в них SO_3 (до 13%). Рост пористого С на диэлектрич. «барьерном» С происходит за счет большого градиента потенциала, который может достигать значений 10^7 *в/см*. Толщина «барьерного» С не зависит от способа обработки и равна ~ 100 А.

О. П.

8366. **Некоторые специфические формы влияния водорода на кинетику коррозионных процессов.** **Дрейли, Ратер** (Some unusual effects of hydroben in corrosion reactions. Draley J. E., Ruther W. E.), J. Electrochem. Soc., 1957, 104, № 6, 329—333 (англ.)

Высказано предположение, согласно которому протекание электрохим. коррозионного процесса на поверхности металла, погруженного в водн. среду, осуществляется за счет диффузии ионов Me^+, O^{2-}, H^+ и электронов через некоторый барьерный слой продуктов коррозии. Катодный процесс деполяризации по этой схеме осуществляется на поверхности раздела металла и барьерного слоя за счет восстановления мигрирующих к этой поверхности раздела извне H^+-ионов. Восстановление H^+-ионов может усиливать эффект коррозионного разрушения металла следующим образом: 1) диффундирующие в глубь металла атомы H вызывают хрупкость и склонность металла к растрескиванию и образованию пузырей (коррозионное растрескивание Al, U, Zr в дистил. воде при высоких т-рах 350°); 2) молизирующиеся на поверхности атомы H образуют газообразный водород, механически разрушающий, обладающий защитными свойствами, барьерный слой (точечная коррозия Al в дистил. воде при обычной т-ре связывается с разрушениями барьерного защитного слоя в отдельных точках поверхности); 3) образование гидридов металла ослабляет сцепление барьерного слоя с основным металлом, рекристаллизацию формирующих барьерный слой окислов и падение его защитных свойств (быстрая коррозия U в дистил. воде при 100°, причем в составе продуктов коррозии установлено наличие не только UO_2, но и UH_3).

А. Шрейдер

8367. **Влияние света на коррозию железа в растворах.** **Ловчерек, Коркут** (Einfluß des Lichtes auf die Korrosion des Eisens in Lösungen. Lovreček B., Korkut E.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 5, 277—280, XII (нем.; рез. англ., франц.)

Исследования проводились в условиях полного погружения полированных образцов Fe в р-ры NaOH и Na_2HPO_4 различной конц-ии при комнатной т-ре. Колбы с образцами освещались флуоресцентными лампами, часть реакционных сосудов с образцами изолировалась от действия света черной бумагой. Проведенные по обычно принятой методике испытания показали линейную зависимость потери веса образцов от продолжительности испытания в 10^{-3} н. NaOH, причем в этом р-ре за первые 2 суток испытания, потеря веса освещаемых (ОО) и неосвещаемых образцов (НО) одинакова. С увеличением продолжительности испытания ОО корродируют сильнее, чем НО. При уменьшении конц-ии р-ра разница в значениях потери веса ОО и НО уменьшается и в р-ре 10^{-5} н. NaOH потеря веса всех образцов фактически одинакова. В сильно разведенных 10^{-4} и 10^{-5} *M* Na_2HPO_4 отмечается та же закономерность в зависимости потери веса ОО и НО, как и в случаях опытов в р-рах NaOH. При уменьшении конц-ии р-ров Na_2HPO_4 от 10^{-1} до 10^{-5} *M* разница потери веса ОО и НО имеет наибольшие значения в р-рах с конц-ией, вызывающей наибольшую коррозию образцов Fe. В результате проведенного исследования установлено, что влияние света на потерю веса образцов зависит от отдельных р-ций процесса коррозии. Так как переходящие в р-р ионы Fe^{2+} могут окисляться кислородом до Fe^{3+}, то свет, который сдвигает эту р-цию, способен ускорить процесс коррозии. Указанное может иметь место только в том случае, если коррозия протекает с анодным контролем. Однако разница в значениях, потери веса ОО и НО показывает, что свет влияет на протекание одной или нескольких катодных р-ций. Свет влияет на удаление водорода с катодной поверхности возможно вследствие увеличения кол-ва ионов Fe^{3+}, а также вследствие активизации кислорода и усиления его деполяризующих свойств.

Ф. Сломянская

8368. **Водородная коррозия стали.** **Андерсен** (Brintangreb på jern. Andersen Hemming), Gasteknikeren, 1957, 46, № 8, 121—122 (датск.)

На газовых з-дах в Дании наблюдали образование пузырей на стенках холодильников; анализ газа этих пузырей показал, что он состоял из H_2, образовавшегося в результате воздействия H_2S на Fe. H_2 диффундировал в сталь и скоплялся в пустотах. Защитный слой FeS разрушался CN, образующим с FeS растворимые соединения; Fe может повторно подвергаться воздействию H_2S.

К. Герцфельд

8369. **Исследование очень быстрой коррозии чугуна с чешуйчатым графитом в атмосфере углекислого газа, содержащего небольшие количества окиси углерода.** **Биллингтон, Вудфайн** (An investigation into the catastrophic corrosion of a flake graphite cast iron in carbon dioxide containing a small amount of carbon monoxide. Billington S. R., Miss, Woodfine B. C.), Metallurgia, 1957, 55, № 331, 213—220 (англ.)

Испытания перлитного чугуна, состава (в %): C 2,67, Si 1,97, P 0,079, S 0,025, Mn 0,61, Cr 0,16 и Cu 1,54 с целью подбора материалов для ядерного реактора с графитовыми замедлителями, охлаждаемого CO_2 (исследование проводилось в CO_2 и смесях CO_2 с CO при общем давлении ~ 14,5 атм. в диапазоне т-р 375—525°) показали, что скорости окисления чугуна от 375 до 450° практически не менялись от добавки CO к CO_2. При 525° добавка CO приводила к резкому ускорению коррозии. В окалине, как правило, были обнаружены только Fe_3O_4 и графит. При т-рах <475° окалина, образовавшаяся как в CO_2, так и в смеси, состояла из 2 слоев: внешний слой — Fe_3O_4, внутренний Fe_3O_4+ графит.

При 525° в CO_2 и в смеси образовывался 3-й внутренний слой. Все 3 слоя, образовывавшиеся при 525° в CO_2, сравнительно мало отличаются друг от друга по толщине. Во всех случаях во внешнем слое графитовые чешуйки отсутствуют. В окалине, образовывавшейся в CO_2, большая часть графитовых чешуек разобщена между собой; в окалине же, образовавшейся в смеси при 525°, большая часть чешуек контактируют между собой, при этом во внешнем слое имеются трещины или у края каждой графитовой чешуйки, доходящей до внутренней границы слоя, имеются поры. При испытаниях в смеси при 525° произошло значительное выделение графита как в металле, так и в окалине. Следует полагать, что в случае графитовых частиц сфероидальной формы ускоренная коррозия в смеси CO_2—CO при 525° не должна иметь места. И. Левин

8370. Характер контроля коррозионных процессов в оборудовании водопроводных систем.— (The mechanism of corrosion control in water works and pipe lines.—), Water Works Engng, 1957, 110, № 4, 341, 370 (англ.)

Исследование механизма коррозии стали в водопроводной воде при различных значениях pH позволило сделать следующие выводы. При pH 11—12 скорость коррозии определяется посредством анодного контроля вследствие образования прочной защитной пленки на поверхности металла. При pH 9—11 наблюдаются усиление коррозии (смешанный контроль), так как уменьшение щелочности среды вызывает быстрое осаждение продуктов коррозии у анодов, что усиливает переход металла в р-р; катодная р-ция при этом контролируется выделением $CaCO_3$. При pH 7—9 используется катодный контроль при кислородной деполяризации. Скорость коррозии в области pH 5—9 остается одинаковой. При pH 6,5 наблюдается значительная язвенная коррозия; при этом начальная скорость коррозии выше, чем при pH 4,0, а конечная — та же, что и при pH 5,5—8,0; продукты коррозии — рыхлые и могут уноситься потоком воды. Ширина данной зоны pH зависит от природы и кол-ва содержащихся в воде ионов, влияющих на скорость коагуляции продуктов коррозии металла. При pH 5—6 снова наблюдается катодный контроль; коррозия — равномерная. При $pH < 5$ скорость коррозии резко возрастает; контроль — катодный, со смешанной кислородно-водородной деполяризацией. При этом понижение pH увеличивает растворимость Fe и уменьшает кол-во коллоидных частиц, способных оседать на катоде, а выделение на последнем H_2 препятствует образованию на нем защитной пленки. А. Мамет

8371. Коррозия под напряжением однофазных сплавов, ее причины и механизм. Граф (Die Spannungskorrosion bei homogenen Legierungen, ihre Ursachen und ihr Mechanismus. Graf L.), Werkstoffe und Korrosion, 1957, 8, № 6, 329—344 (нем.; рез. англ., франц.)

Доклад по вопросам коррозии под напряжением сплавов цветных металлов на конференции, состоявшейся во Франкфурте-на-Майне в феврале 1957 г. Результаты изучения коррозии под напряжением (КПН) в царской водке, р-ре KCN и др. средах однофазных сплавов (ОС) CuAu и AgAu показали, что основным фактором, влияющим на склонность к КПН, является конц-ия твердого р-ра (ТР). КПН наблюдается в ОС только тогда, когда основной металл сплава менее благороден, чем легирующий компонент. Испытаниями, проведенными в Hg, установлено, что реакционная способность границ зерен и участков плоскостей скольжения увеличивается с возрастанием конц-ии ТР и достигает максимума при 50 ат. %. Повышенная реакционная способность границ зерен наблюдается и при действии коррозионных сред, но только в менее благоприятной области ТР, так как в этом случае проявляется дополнительное влияние электрохим. фактора. Конц-ия ТР, при которой наблюдается максим. склонность к КПН, изменяется в зависимости от характера коррозионной среды. Растягивающие напряжения влияют на КПН только тогда, когда они вызывают местную пластич. деформацию сплава, находящегося в коррозионной среде, так как заметное возрастание реакционной способности сплавов наблюдается только в «момент непосредственного протекания пластич. деформирования». Отмечается, что в слабоокисленных средах, не окисляющих Au, наблюдается образование только межкристаллитных трещин, в средах же, являющихся сильными окислителями, наблюдается также образование транскристаллитных трещин. Указывается, что чем менее благоприятны компоненты ТР, тем больше вероятность возникновения транскристаллитных трещин. М. Кристаль

8372. Коррозионное растрескивание латуни под действием цианистого электролита. Шрейдер А. В., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 5, 794—796

Исследованием кадмированных снаружи латунных трубок коллектора, подвергшихся растрескиванию в процессе эксплуатации, установлено наличие на внутренней поверхности трубок продуктов разъедания латуни щел. агрессивной средой — задержавшимися неотмытым цианистым электролитом для кадмирования. Опыты с образцами трубок из латуни Л68, проводившиеся при создании напряжений растяжения до 5 *кг/мм²* и заливке внутрь трубок электролита состава (в *г/л*): CdO 40—45, NaCN 110—120, $NiSO_4$ 0,5, гулака 1 установили возможность коррозионного растрескивания латуни под действием цианистого электролита для кадмирования. А. Шрейдер

8373. К вопросу о механизме межкристаллитной коррозии мягкой стали в растворах азотнокислого аммония. Смяловский, Островская (Sur le mécanisme de la corrosion intercristalline de l'acier doux par le nitrate d'ammonium. Smialowski M., Ostrówska T.), Corros. et anticorros., 1957, 5, № 3, 76—81 (франц.)

Проведенное исследование механизма межкристаллитной коррозии (МК) углеродистой стали в р-рах нитратов показало, что скорость коррозии зависит от формы и расположения цементита в структуре стали, причем смесь $(NH_4)_2Ca$ и NH_4NO_3 воздействует на Fe, содержащее 0,015% C, примерно в 25 раз медленней, чем 6 н. р-р NH_4NO_3. Нанесение каждого из этих р-ров на поверхность испытуемых образцов тонким слоем ускоряет МК вдвое по сравнению с коррозией образцов, погруженных в эти же р-ры. Появление светлых участков на стыке зерен, на поверхности Fe в р-ре нитрата объясняется образованием окисных пленок, обволакивающих зерна металла. Зерна металла поляризуются сильнее, чем межкристаллитные зоны. Установлено также, что зерна монокристаллов Fe соответственно их ориентации катодно поляризуются в различной степени. Исследования также показали, что скорость МК и изменение потенциала существенно понижаются от добавок каприловой к-ты к р-ру NH_4NO_3. При обсуждении опытных данных МК Fe в р-рах NH_4NO_3 высказано предположение о том, что: 1) разница в способности катодно поляризоваться у зерен соответственно их кристаллографич. ориентации имеет первостепенное значение при явлениях МК Fe в р-рах NH_4NO_3; 2) между соседними участками поверхности одного и того же образца может возникнуть разность потенциалов порядка 0,4 *в*. Поскольку электропроводность р-ра повышена, сила местных токов, обусловливающих МК, достигает при этом значительной величины; 3) основную роль играет диффузия кислорода

из атмосферы, что способствует увеличению разности потенциалов вследствие образования окисных пленок; 4) органич. жирные к-ты, по-видимому, адсорбируются на поверхности раздела р-р — воздух и этим затрудняют диффузию кислорода; 5) изменение pH оказывает существенное влияние на ход процесса.

И. Шварц

8374. **Влияние смачивающих веществ на коррозию AlMg7 с особым учетом коррозионной усталости.** **Гебхардт, Бейер** (Einfluß von Netzmitteln auf die Korrosion von AlMg7 unter besonderer Berücksichtigung der Ermüdungskorrosion. Gebhardt Erich, Beyer Horst), Z. Metallkunde, 1957, 48, № 5, 232—240 (нем.; рез. англ.)

Исследовалось влияние различных смачивающих в-в (СВ) на поведение сплава AlMg7 в дистил. и морской воде, 3%-ном р-ре NaCl, HCl (к-та) и NaOH при длительном погружении в агрессивную среду, в условиях коррозии под напряжением и коррозионной усталости. Определялись потери веса образцов до разрушения при коррозии под напряжением и кривые Велера. Установлено, что СВ могут как замедлять, так и ускорять скорость коррозии сплава (СК), причем СВ, принадлежащие к одной группе, оказывают одинаковое влияние на СК. СВ с активным анионом, напр. мерзолат, дюссол, озенол, уменьшают СК в морской воде, NaCl, HCl и NaOH, но увеличивают СК в дистил. воде. СВ с активным катионом, напр. сапамин, оказывает лишь незначительное влияние на СК в морской воде, NaCl и HCl. СВ, не диссоциирующие на ионы, напр. сапоген, намного увеличивают СК в дистил. воде и NaOH и мало влияют на СК в остальных исследованных средах. В напряженных образцах место расположения трещин зависит от вида добавленного СВ. При добавлении СВ с активным анионом трещины появлялись в менее деформированной части образца вблизи поверхности р-ра, при добавлении других СВ трещины появлялись в месте наибольшего изгиба. Ход кривых Велера также зависит от вида СВ. При добавлении к морской воде и р-ру NaCl мерзолата кривая Велера сдвигается на участке резкого ее падения в сторону больших переменных нагрузок при одновременном увеличении длительной прочности. При добавлении сапогена участок резкого падения кривой располагался при более низких переменных нагрузках и длительная прочность не изменялась. Предложено объяснение исследованных явлений с учетом влияния защитных пленок, торможения и снижения поверхностного натяжения, вызываемых действием СВ.

М. К.

8375. **Проблемы коррозии, вызванной водой при высоких температурах. I. Специальные и общие проблемы коррозии.** **Маху** (Korrosionsprobleme in Atomreaktoren durch Wasser bei höheren Temperaturen I. Spezielle und allgemeine Korrosionsprobleme. Machu Willibald), Atomkern-Energie, 1957, 2, № 6, 207—213 (нем.)

Обзор по вопросу коррозионной стойкости конструкционных металлич. материалов, U, Th и их сплавов в воде и в водн. р-рах при т-рах > 100°.

М. Кристаль

8376. **Коррозионные проблемы в ядерной технике.** **Мак-Интош** (Corrosion problems in nuclear power production. McIntosh Alex. B.), Chemistry and Industry, 1957, № 22, 687—692 (англ.)

Отмечается, что особо высокие требования к коррозионной стойкости материалов оборудования предъявляют те процессы, при которых высокая активность препятствует ремонту и замене разрушенных деталей (напр., при переработке U на Pu). Экстракция как U, так и Pu связана с применением нержавеющих сталей типа 18/8 с Nb и Ti в качестве конструкционного материала, стойкого к действию дымящей HNO_3. Восстановление U из руд металлич. Ca сопровождается усилением скорости коррозии сварных швов в аппаратуре из 18/8 в HNO_3; применение для выщелачивания крепкой (40% вместо 10%) HNO_3 при т-ре до 50° действует благоприятно за счет разрушения H_2S и быстрого удаления H_2S из р-ра. При длительных выдержках стали 18/8 с Nb в 70%-ной HNO_3 при кипении наблюдается резкое ускорение коррозии через значительный период выдержки (до 800 час.), связанное с накоплением в коррозионной среде ионов Cr^{6+}. В производственных условиях коррозия в азотнокислых средах протекает значительно слабее, чем в лабор., за счет тормозящего действия β- и γ-излучения, катализирующих восстановление HNO_3 и понижение окислительно-восстановительного потенциала р-ра. Коррозия в HNO_3 тормозится также примесями NO_2. Разрушение Mg-оболочек U-стержней при хранении под водой имеет точечный характер и сопровождается коррозионным растрескиванием; разрушение тормозится повышением pH воды > 11. Реакторы водяного охлаждения подвержены коррозии в связи с уменьшением теплопередачи через стенки за счет осаждения продуктов коррозии, а отдельные детали могут разрушаться за счет наводороживания радиолитич. H: от специфич. разрушения под действием радиолиза H_2O и внедрения H в металл особо страдают Zr и его сплавы; «инкубационный» период до начала такого разрушения всего длиннее у циркаллоя 2. В связи с большой опасностью коррозионного разрушения самого горючего из металлич. U ведутся работы по переходу на хим. устойчивое горючее из карбидов или окислов U.

А. Шрейдер

8377. **Проблемы коррозии, связанные с применением алюминиевых сплавов в судостроении. II.** **Кингкам** (Corrosion problems arising from the use of aluminium alloys in H. M. Ships (2). Kingcome J. C.), Corros. Prevent. and Control., 1956, 3, № 12, 37—40 (англ.)

Указывается, что в связи с применением Al-сплавов в судостроении наблюдаются отдельные случаи коррозии (К) их органич. к-тами, выделяющимися из деревянной обшивки. К Al может иметь место и при действии щелочи в связи с употреблением некоторых очистных составов, при покрытии цементом Al-палуб. Вследствие мягкости Al недопустимо пользоваться для его очистки стальными щетками, стальными скребками и т. п. Кроме того, при этом частички Fe могут остаться вкрапленными в Al-поверхности и явиться причиной усиленной электрохим. К. Поэтому для очистки Al следует применять жесткие щетинные или нейлоновые щетки. Описаны некоторые случаи К Al на морских судах. Так, изучение излома, вышедшего из строя глубиномера, из Al-сплава показало наличие сильной межкристаллитной К. Выяснено, что для изготовления этой детали применяли сплав, который содержал до 4,0—5,0% Cu и имел низкую стойкость в морской воде. Другой сплав (Si_2-Mg-Mn) оказался более стойким в данных условиях. На ряде подводных лодок верхние надстройки также выполняются из Al-сплавов, однако после нескольких недель плавания на одной лодке было обнаружено растрескивание Al-листов обшивки, вызванное коррозионной усталостью, возникшей вследствие неодинаковой жесткости листов. Общая местная К была вызвана, очевидно, возникающей гальванич. парой при контакте со стальным корпусом, обнажившимся после отставания краски. После изменения конструкции К прекратилась. Усиленная К наблюдалась на винтах моторных лодок, которые были сделаны из сплава Al с 12% Si. Причиной К был контакт винта с валом, сделанным из нержавеющей стали. Имевшая место кавитация увеличивала разрушения. Устранение К было воз-

можно или покрытием вала неопреном или изготовлением винта из нержавеющей стали типа 18/8. На одном судне была обнаружена К Al-перекрытия надстройки вблизи контакта с фланцем, проходящего через перекрытия паропровода. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 21582. В. Притула

8378. Проблемы коррозии военно-морских паросиловых установок. Адамс (Corrosion problems of naval steam power plants. Adams Robert C.), Proc. Amer. Power Conf., 1956, 18, Chicago, Ill. (1956), 583—590 (англ.)

Паросиловые корабельные установки, работающие на дистилляте, подвержены коррозии (К). Для испарителей низкого давления применяют адмиралтейскую латунь и аналогичные сплавы (очистка от $CaCO_3$ разб. HCl), а для термокомпрессорных испарителей — монель-металл (очистка от $Mg(OH)_2$ и $CaSO_4$ путем добавления $NaHSO_4$ в кипящий концентрат). Для защиты от К сборников дистиллята применяется окраска. К котлов вызывается в основном наличием в воде O_2 и при высокой конц-ии щелочи. Вследствие незначительной К спец. защита оборудования тракта конденсата и питательной воды не применяется. Кислородная язвенная К обычно имеет место в барабане (по ватерлинии) и в спускных трубах, очень редко встречается в водяных экономайзерах. На военных кораблях для обескислороживания воды обычно применяются термич. деаэраторы с распыливанием воды, обеспечивающие остаточное содержание O_2 в воде $\leqslant 0,01$ *мг/л*. Для защиты от К при простоях из неработающих котлов удаляют воздух путем кипячения и заполняют их деаэрированной водой до воздушника. Борьба с явлением щел. хрупкости металла и окисления его водяным паром ведется преимущественно путем улучшения конструкции котлов. Отмечены случаи сильной К (со стороны воды) охладителей перегретого пара. Основной причиной К котлов с газовой стороны является образование гигроскопичных золовых отложений. А. Мамет

8379. Влияние соли, применяющейся для удаления льда, на коррозию автомашин. Уэршинг (Effect of de-icing salts on the corrosion of automobiles. Wirshing Ralph J.), Highway Res. Board Bull., 1957, № 150, 14—17 (англ.)

Отмечается, что убытки, причиняемые образованием снежных и ледяных покровов на улицах Детройта, исчисляются 2,3 млн. долларов в год. Наиболее целесообразным методом удаления льда является посыпание его солью. Стоимость применения этого метода 875 тыс. долларов в год. Однако в тех городах, где применяется соль в указанных целях, наблюдается ржавление отдельных деталей автомашин. Добавка к соли замедлителя коррозии оказалась неэффективной. И. Левин

8380. Коррозия проволочного троса. Важные замечания в области антикоррозионной техники. Ферммингер (Wire rope corrosion. A note on an important aspect of anti-corrosion engineering. Firminger J.), Corros. Prevent. and Control, 1956, 3, № 4, 25, 30 (англ.)

Указывается, что коррозия проволочных тросов (ПТ) вызывается скоплением влаги на участках поверхности, покрытых затвердевшими жировыми загрязнениями. В присутствии к-т происходит превращение жировых загрязнений в агрессивные в-ва. Отмечается также, что разрушение ПТ в шахтах связано с коррозионной усталостью. Необходимым условием эффективной защиты от коррозии является непрерывность пленки смазки. Добавка коллоидальных пигментов препятствует выдавливанию смазки из капиллярных зазоров, находящихся в сердцевине ПТ, под действием нагрузки. Е. Зарецкий

8381. Проблемы алкилирования. Как уменьшить коррозию. Рисен (Blitzing alkylation problems. How-to's on reducing corrosion. Resen Larry), Oil and Gas J., 1957, 55, № 16, 116—117 (англ.)

Описаны способы предупреждения коррозии в установках для алкилирования; уменьшение конц-ии рециркулирующей щелочи до 2%, применение вентилей и футеровок из пластмасс, применение легированной стали, увеличение скорости циркулирования щелочи, применение замедлителей коррозии, снижение рабочей т-ры в колоннах для ректификации алкилатов до 171° и др. В. Левинсон

8382. Вопросы коррозии в системе водяного охлаждения доменных печей. Ллойд (Corrosion problems in a blast furnace water-cooling system. Lloyd H. B.), Corros. Technol., 1957, 4, № 7, 221—224 (англ.)

Описаны мероприятия, обеспечивающие практич. решение вопросов коррозии в системе водяного охлаждения доменных печей пресной водой. Для наружного трубопровода рекомендуется применять вместо стальных Cu-трубы; их внутренний диаметр можно уменьшить с 32 до 19 *мм*. В отдельных случаях рациональным является применение Ni-труб. В. Левинсон

8383. Коррозия теплосиловых установок и обработка воды. Сонга (Note sulla corrosione del ferro e sul condizionamento delle acque per caldaia. Songa T.), Metallurgia ital., 1957, 49, № 5, 371—376 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Рассмотрены условия коррозии теплосиловых установок и факторы, ее определяющие. Дан крит. разбор значения обработки воды как основной меры борьбы с коррозией. В. Левинсон

8384. Влияние волокнистой основы на коррозию металлических тросов. — (Influence de l'âme en chanvre sur la corrosion des câbles métalliques. —), Schweiz. techn. Z., 1957, 54, № 18, 392—397 (франц.)

Обычно основой для плетения подъемно-транспортных тросов (Т) является импортное растительное волокно (из стран Америки, Азии, Африки), которое используется с добавкой бескислотного минер. масла или вазелина. При эксплуатации Т смазка отжимается к периферии Т, поэтому он периодически смазывается снаружи с целью предотвращения высыхания волокнистой основы. Однако даже при осуществлении этих мер не исключается возникновение коррозии в местах контакта стальных жил с сухими волокнами основы. Данными испытаний волокнистой основы и высохшей смазки находящихся в эксплуатации Т установлено, что даже при значительных содержаниях хлор-иона в волокнистой основе коррозия Т не имеет места на тех его участках, которые контактируются с основой, хорошо пропитанной нейтр. смазкой. Длительная промывка волокна в нагретой до 80° дистил. воде с последующей длительной промывкой в воде при комнатной т-ре и сушкой при 40° удаляет до 90% имеющегося кол-ва хлор-иона. При испытаниях (в парах воды при комнатной т-ре) пластин малоуглеродистой (0,08% C) стали в контакте с манильским волокном, содержащим 0,062% хлор-иона, необработанным или после длительной (4 дня) промывки в холодной воде, сушки (1 день) при 40°, непропитанным или пропитанным зеленым или чистым вазелином, установлено, что промывка и смазка имеют решающее значение и наилучшие результаты получаются при пропитке чистым вазелином. В результате трения между волокнами основы и стальными жилами Т образуется твердая темно-коричневая корка, препятствующая проникновению смазки извне к основе Т. Коррозию Т не удается предотвратить введением небольших кол-в различных антикоррозионных в-в. Наличие хлор-иона в волокнистой основе объясняется поглощением волокном NaCl при морских перевозках.

Замена растительного волокна искусств. в-вами, напр. найлоном, неэффективна, так как они хуже поглощают и удерживают жировые в-ва, чем растительное волокно. И. Шварц

8385. **Коррозия проволоки, подвергнутой волочению после цинкования. Тейндль, Благож** (Korose bohuminských drátů, tažených po pozinkování. Teindl Josef, Blahož Otakar), Hutnické listy, 1956, 11, № 2, 99—102 (чешск.)

Рассматривается технология волочения оцинкованной проволоки (П) и ее коррозионная стойкость (КС). С целью повышения КС следует применять П из углеродистой стали, горячее цинкование проводить в чистом Zn, а при волочении на последних проходах использовать нейтр. эмульсию. Описанная технология волочения позволяет уменьшить расход Zn и электроэнергии, повысить механич. характеристики П, увеличить срок службы волочильных станов и улучшить состояние поверхности П. Е. Зарецкий

8386. **Экспериментальное исследование процесса металлизации. Маттинг, Беккер** (An experimental investigation of the metal spraying process. Matting A., Becker K.), Electroplat. and Metal Finish, 1956, 9, № 3, 85—88 (англ.)

Изучены некоторые факторы, влияющие на процесс газовой металлизации стальной проволоки. Установлено, что кол-во теплоты, требуемой для расплавления проволоки, с увеличением отношения конц-ий O_2 и C_2H_2 уменьшалось. Пользуясь методом фотографии, показано, что жидкие окислы разбрасываются потоком газа еще до момента соприкосновения пламени с проволокой. Образование окислов обусловливается высокой теплопроводностью металла и присутствием в пламени небольшого избытка O_2. При отношении O_2/C_2H_2, равном 2,5, т-ра пламени падает с 1495 до 1420°, что свидетельствует о самопроизвольном образовании окислов при более высоком значении этого отношения. Изучение механизма образования частиц металла проводилось на стальной проволоке, содержащей 0,86% С. Металл, нагретый выше линии солидуса, сплавлялся на конце проволоки до тех пор, пока поверхностное натяжение противодействовало потоку газов, находящихся в пламени. Затем сравнительно жидкий металл вытягивался в тонкую линию, которая сначала сжималась, потом распадалась, превращаясь в поток летящих частиц. Оставшаяся часть металла сжималась под действием сил поверхностного натяжения, образуя более или менее тупой конец проволоки, после чего цикл процессов повторяется. Дальнейшие эксперименты показали, что промежуток времени, необходимый для распыления, зависит от состава газовой смеси. При недостатке O_2 происходит прерывистое распыление. Если в пламени имеется избыток O_2, то металлизация протекает равномерно. Указанные явления связываются с неодинаковой степенью науглероживания конца стальной проволоки, находящейся в жидком состоянии. Е. Зарецкий

8387. **Свойства цинковых покрытий, нанесенных методом распыления. Гебхардт, Сегецци** (Properties of sprayed zinc coatings. Gebhardt E., Seghezzi H. D.), Electroplat. and Metal Finish., 1957, 10, № 3, 81—85 (англ.)

Рассматриваются свойства Zn-покрытий, полученных методом распыления, в зависимости от влияния некоторых факторов. Исследования показали, что пределы прочности разрыву и сжатию, а также твердость Zn-покрытия такие же, как для литого Zn. Распыленный Zn имеет более низкую уд. электропроводность по сравнению с литым Zn, что объясняется структурой распыленного Zn, которая характеризуется включением окислов, наличием пор, трещин и т. д. Тип пистолета мало влияет на качество покрытия. Адгезия покрытия зависит от предварительной обработки поверхности и при обдувке кварцевым песком она выше, чем при обработке стальной дробью. Толщина покрытия не влияет на адгезию. Характер пламени (нейтр. или обогащенное кислородом) мало влияет на свойства Zn-покрытий. Вячеславова

8388. **Горячее цинкование металлической ленты на конвейерной установке.** — (Une ligne de galvanisation en continu de toles en bandes.—), Usines aujourd'hui, 1957, № 39, 57—68, 115—117 (франц.)

Приведено описание конвейерной установки для горячего цинкования стальной ленты толщиной 0,25—1,25 *мм*, шириной 600—1040 *мм*, сооруженной на Страсбургском металлургич. з-де в Пор-дю-Рен (Франция). Длина установки 90 *м*, длина пути ленты 400 *м*. Габариты операционного пролета 110 × 23 *м*. Бухты холоднокатаного, неотожженного металла весом до 10 *т* транспортируются с помощью мостового крана. В ванне цинкования предусмотрено приспособление для разравнивания Zn на поверхности металла, регулирования толщины покрытия, а также применяется дутье для быстрого охлаждения покрытой ленты. Контроль толщины покрытия на ленте осуществляется с помощью электронного микрометра. Гофрирование и подрезание полос под размер совершается на станке особой конструкции. Показана схема движения ленты в установке и принцип действия соответствующих агрегатов. Дана также характеристика основного электрооборудования установки, подъемнотранспортных устройств, осветительных, тепловых агрегатов и др. И. Шварц

8389. **Облицовка зданий алюминием. Лейтуэйт, Скерри** (Aluminium cladding of buildings. Laithwaite E. H., Skerrey E. W.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 5, 216—231 (англ.)

Рассматривается применение Al и Al-сплавов для облицовки зданий и сооружений. В настоящее время в США и Канаде имеется более 350 зданий, облицованных Al. С этой же целью Al широко применим в Европе. Длительные испытания Al и ряда стандартных сплавов показали, что в атмосферных условиях наиболее высокой коррозионной стойкостью (КС) обладает Al высокой чистоты. Эксперим. сплав, содержащий 1,25% Mn, по своей прочности и КС приближается к Al S1. С целью установления пригодности Al-сплавов в промышленной атмосфере были проведены ускоренные лабор. испытания в условиях конденсации водяных паров в присутствии SO_2. Было установлено, что некоторые сплавы не подверглись существенной коррозии. Практически коррозия Al, применяемого для указанных целей, наблюдается при одновременном действии к-т или SO_2 и находящихся в атмосфере соединений галоидов. В дальнейшем были проведены так называемые «испытания в домиках». Необходимая атмосфера внутри «домика» создавалась горящим светильным газом, кипячением разб. HCl (к-та) и введением SO_2. Наиболее эффективная защита была получена при очистке поверхности Al-сплава, содержащего 1,25% Mn, стальной щеткой с последующим нанесением ланолина. Покрытие, состоящее из трагаканта и цинкхроматного грунта, не обладало высокими защитными свойствами. Для устранения коррозии Al, вызываемой контактом с более электроположительными металлами, места контактов изолируют составом DTD 369A. 9-летние испытания гофрированного листового материала толщиной 0,6 *мм* на открытых стендах в тяжелых морских условиях показали, что потеря прочности и удлинения для сплава № 3, плакированного сплавом Al — 1% Zn, равны соответственно 8 и 13%. После 6 лет испытаний в морской атмосфере неокрашенные части строения, изготовленные из Al-сплавов NS3, NS5, NS6, HE9-W, HE10-WP

и HP14, прокорродировали в незначительной степени. Водостоки из сплавов LM4 и LM7 сильно подверглись коррозии, очевидно, вследствие контакта Al с гвоздями или винтами, изготовленными из других металлов. Разрушение Al может быть вызвано такими неметаллич. материалами, применяемыми в строительной пром-сти, как влажные лесные материалы, цемент, бетон и некоторые сорта штукатурки. В этом случае для повышения КС Al окрашивают водонепроницаемой краской. В деревянных конструкциях между Al-крышей и деревом помещают прокладки, изолирующие Al от действия содержащих в дереве агрессивных сред. Е. Зарецкий

8390. **Обработка поверхности магния с помощью реакционноспособных грунтовок.** Андерс (Zur Oberflächenbehandlung von Magnesium mit Hilfe reaktiver Grundiermittel. Anders Heinz), Beiztechnik, 1957, 6, № 5, 49—50 (нем.)

Приведены результаты испытаний образцов Mg и Al в условиях обрызгивания 3%-ным р-ром соли. Образцы подвергались обработке в р-ре, содержащем 60 об.% H_3PO_4 и 20 об.% C_2H_5OH, а затем отдельные образцы покрывались слоем грунтовки «Wash Primer» (I), являющейся смесью поливинилбутироля, хроматов и фосфорной к-ты, 2 слоями хромата Zn и 2 слоями Al-лака. Испытания образцов Mg, покрытых I с различным содержанием H_3PO_4, показали, что наилучшее сцепление с наименьшей склонностью к образованию пузырей имеет место при содержании в I H_3PO_4 в кол-ве 25% от нормального. Описаны различные способы пассивации Mg и его сплавов перед окрашиванием. М. Кристаль

8391. **Химическая обработка белой жести.** Хеджес (Chemische Nachbehandlung von Weißblech. Hedges Ernst S.), Stahl und Eisen, 1956, 76, № 5, 277—280 (нем.)

Доклад, сделанный на совещании по белой жести (БЖ) в Ганновере, созванном Информационным бюро по олову. Обезжиренную и протравленную БЖ, предназначенную для консервных банок, рекомендуется анодировать в р-рах NH_4OH и NH_4NO_3 или же в их смеси. Установлено, что при 90° скорость коррозии Sn в 10%-ном р-ре NaOH по мере увеличения конц-ии добавляемого Na_2CrO_4 сначала возрастает, а затем резко понижается. С ростом конц-ии NaOH кол-во Na_2CrO_4, необходимое для торможения коррозионного процесса, увеличивается. Также влияет добавка к NaOH таких окислителей, как перборат натрия и перманганат калия. Для обработки БЖ рекомендуется р-р, содержащий (в *г/л*): NaOH 10, $Na_2Cr_2O_7$ 3, смачивающей добавки 2 (напр., алкилсульфат натрия), нагреваемый до 90—95°. Длительность оксидирования 3—5 сек. Консервные банки, заполненные мясом, изготовленные из БЖ, после 3 лет испытаний не подверглись коррозии. При отсутствии окисной пленки поверхность банок покрылась черными пятнами. В результате оксидирования улучшалось сцепление лаков с БЖ. Е. Зарецкий

8392. **Химическое никелирование.** Штоффель (La nickelatura per riduzione chimica. Stoffel Celestino), Nickel, 1956, № 64, 1—11 (итал.)

Приведены составы кислых и щел. ванн и основные параметры процесса. Дается характеристика получаемых осадков и оценка экономичности этого процесса. Я. Лапин

8393. **Коррозия бетонных сточных труб конденсационной водой нефтеочистительных установок.** Заходник (Corrosion of concrete condenserwater sewers. Zahodnick John), Proc. Amer. Petrol. Inst., 1955, Sec. 3, 35, 116—124 (англ.)

Рассматриваются причины коррозии (К) бетонных сточных труб (Т) нефтеочистительных установок з-дов крекинга нефти. При осмотре Т была обнаружена течь в одном из стыков спаренных труб системы. Продукты К бетона показали кислую р-цию (pH ~ 2) и разложившийся бетон содержал значительные кол-ва $CaSO_4$ — продукта взаимодействия извести, цемента и H_2SO_4 [H_2SO_4 образуется вследствие окисления содержащегося в реакционной среде H_2S (20 ч. на 1 млн.)]. Поскольку разложившийся бетон содержал также значительное кол-во элементарной S, то образование последней можно объяснить присутствием бактерий *Thiobacillus thiooxidans*, единственно способных окислять S до H_2SO_4 при таком низком значении pH. На внутренней поверхности Т наблюдалось уменьшение толщины стенок от 15 до 4,5 *см*. К протекает в газовом пространстве над уровнем жидкости и особенно интенсивно на разделе фаз. Для защиты Т от К рекомендуется футеровка бетоном, армированным стальной сеткой. Футеровку осуществляют на несодержащем извести кислотоупорном цементе на основе алюмината кальция. Изучение возможности повышения стойкости цемента при помощи различных замедлителей коррозии не дало положительных результатов. Ремонт сточных Т сводится к очистке поврежденных участков верхней половины Т и люков, установке усилительной проволочной сетки и футеровке бетоном. Ф. Орлова

8394. **Пластмассы в морских системах катодной защиты.** Прейзер, Стандер (Plastics in marine cathodic protection system. Preiser H. S., Stander M.), Bur. Ships J., 1957, 5, № 11, 17—20 (англ.)

Указаны области применения пластмасс в морских системах катодной защиты. В частности, из пластмасс изготовляют держатели графитовых анодов в системах с наложенным током. Наиболее подходящей пластмассой для этой цели являются полиэфирные смолы, армированные стеклянной тканью. Спец. испытания показали, что наиболее подходящими пластмассами в качестве изоляционного слоя под аноды являются подкладки из неопрена толщиной 3,2 *мм*, и из эпоксидных смол со стеклянной армировкой толщиной 1,6 *мм*, а также из эпоксидносульфидной резины толщиной 1 *мм*. Виниловая изоляция требует дополнительных испытаний. Для пропуска кабелей через корпус применялись спец. сальниковые трубки, уплотняемые резиной и тефлоновыми кольцами. Приводится чертеж такой сальниковой трубки с полиэфирной втулкой и тефлоновыми уплотняющими кольцами. Важными деталями катодной защиты являются также держатели электродов сравнения. Такие держатели делаются из твердого полихлорвинила. Этот материал обеспечивает удобную формовку по кривизне корпуса при наличии высокой прочности на удар, хим. инертности и высоких диэлектрич. свойств. В качестве электрода сравнения применяется хлорсеребряный электрод. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 76145. В. Притула

8395. **Применение пластических лент для защиты от коррозии.** Кирш, Реми (Bandes plastiques de protection au service de l'anticorrosion. Kirsch Werner, Rémy Lucien), Corros. et anticorros., 1957, 5, № 3, 82—88 (франц.)

Обзорный доклад, сделанный на I Европейском конгрессе по коррозии в Париже 18—24 ноября 1956 г. Пластич. ленты, применяемые для защиты от коррозии главным образом подземных трубопроводов, отличаются тем, что они сохраняют свою пластичность в широких интервалах т-р и не требуют нагрева в процессе их нанесения. Рассматриваются различные типы лент: на основе естественного волокна, стеклянного волокна и на основе синтетич. материалов. Описаны методы изготовления лент и способы их применения и дан ряд примеров их использования в пром-сти. Я. Матлис

8396. **Причины коррозии и защита от нее оберткой труб.** **Бенедикт** (Causes of corrosion and prevention with pipe wrap. Benedict Laurence P.), Gas Age, 1957, 119, № 7, 40—41 (англ.)

Рассмотрены причины подземной коррозии и методы защиты от нее. В 1954 г. разработан новый тип поливинилхлоридной ленты, обладающей повышенной теплостойкостью и содержащей замедлители коррозии в клеющем слое. Для наложения ленты поверхность трубы нужно очистить каким-либо р-рителем от нефти и жира, а сильную ржавчину и грязь удалить стальными щетками или другим способом. Поверхность трубы должна быть вполне сухой и свободной от пыли. Острые зоны наплавки сваркой должны быть сглажены. Применение праймера зависит от качества подготовки поверхности. При хорошей подготовке праймер может не применяться. Толщина ленты полихлорвинила бывает 0,254 и 0,51 *мм*. Выбор для обертки той или другой толщины зависит от местных условий. Фасонные части покрываются более тонкой и, следовательно, более эластичной лентой. В. Притула

8397. **Применение электронографического метода для исследования окисных пленок на поверхности твердых сплавов.** **Имшенник К. П., Ланда В. А.**, Завод. лаборатория, 1957, 23, № 6, 699—701

Методом электронографии исследован характер окисных пленок на поверхности пластинок твердых сплавов (ТС) марок ВК8, Т5К10, Т15К6 и Т60К6 в состоянии поставки и после окисления в различных условиях. Показано, что поверхность ТС Т60К6 в состоянии поставки в основном покрыта TiO_2 модификации рутила, что объясняет плохую смачиваемость припоем поверхности высокотитановых ТС при использовании обычных флюсов. Для удаления указанного окисла рекомендуется тщательная очистка поверхности этих пластин ТС пескоструйной обдувкой, шлифованием или обработкой пиросернокислым калием. Л. Уваров

8398. **Новые достижения в области органических покрытий.** **Эймс** (New developments in the field of organic coatings. Ames B. F.), Plating, 1957, 44, № 3, 266—268; Industr. Finish., 1957, 33, № 11, 36—37, 40, 42, 44, 46 (англ.)

Указывается, что в настоящее время для получения эффективных покрытий широко применяются пленкообразующие смолы: силиконовые, виниловые, эпоксидные, полиэфирные и изоцианатные. Давно известные алкидные, фенольные, мочевинные и меламинные смолы применяются в настоящее время модифицированными, напр. в виде сополимеров со стиролом. Силиконовые смолы характеризуются прекрасной теплостойкостью, атмосфероустойчивостью и влагостойкостью. Покрытия на основе силиконовых смол стойки к т-ре порядка 260° и выше. Эти покрытия применяются для защиты печей, дымовых труб, котлов, моторов и хим. оборудования. Виниловые смолы образуют прочную, эластичную пленку с хорошей адгезией и прекрасной хим. стойкостью. Покрытия на основе этих смол могут быть 3 основных типов: 1) органозоли, включающие р-ритель; 2) пластизоли, представляющие собой р-р полимера в пластификаторе с добавлением стабилизаторов, пигментов и других модифицирующих добавок; 3) р-ры. Эпоксидные смолы образуют эластичные пленки без запаха и вкуса, стойкие к к-там, щелочам, маслам и р-рителям. Применяются для защиты аппаратов пищевой пром-сти и разного оборудования. Сополимеры стирола с алкидами дают бесцветные лаки и бледноокрашенные быстросохнущие эмали с большим содержанием твердого в-ва. По своим свойствам они близки к нитроцеллюлозным лакам. Хлорированный каучук за последние несколько лет приобрел важное значение как быстросохнущий, химически стойкий материал. Последним достижением является применение покрытий на основе полиэфирных смол и изоцианатов, стойких против микроорганизмов. Интерес представляют несколько типов снимающихся покрытий, предназначенных для защиты изделий или деталей машин от коррозии на время перевозки или хранения. Т. Фабрикант

8399. **Покрытия из пластмасс.** **Матчинский, Суровяк** (Powłoki z tworzyw sztucznych. Matczyński Feliks, Surowiak Wiktor), Mechanik, 1957, 30, № 3, 109—114; № 4, 145—147 (польск.)

Рассмотрены свойства пластич. масс, применяемых для покрытий, и методы их нанесения. Библ. 20 назв. В. Левинсон

8400. **Газопламенные покрытия из пластмасс.** **Рейнингер** (Flammgespritzte nichtmetallische Überzüge. Reininger Hans), Werkstoffe und Korrosion, 1956, 7, № 7, 373—385 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор. Рассматриваются конструкции аппаратов для газопламенного напыления пластмасс (полиэтилен (П), смесь П и полиизобутилена, П с активными добавками, полиамид В, эфиры полиакриловой к-ты, этоксилиновые смолы, полимонохлортрифторэтилен, полиуретан, полистирол, сополимеры акрилонитрила и стирола и высокомолекулярный П низкого давления). Описаны способы получения покрытий из пластмасс, подготовка поверхности перед нанесением покрытий, условия нанесения, свойства и область их применения. Расход порошка в зависимости от типа аппарата меняется в пределах 1,94—2,47 *кг/м²* при толщине покрытия ≈ 1,6 *мм*. Библ. 89 назв. Е. Зарецкий

8401. **Защитные покрытия в промышленности. Обзор новейших синтетических материалов.** **Дулигал** (Protective coatings in industry review of modern synthetic materials. Duligal E. A.), Corros. Technol., 1957, 4, № 6, 198—200 (англ.)

Новые органич. материалы удовлетворяют требованиям, предъявляемым к защитным покрытиям (хорошая адгезия, хим. стойкость, неизменяемость свойств покрытия в течение длительного воздействия хим. в-в, погоды и т-ры, простота нанесения, непродолжительность сушки, твердость, абразивная стойкость). Краски на основе хлорированного каучука отличаются стойкостью к минер. к-там и щелочам и влагонепроницаемостью. Они применяются главным образом для защиты внутренних поверхностей. Для грунтовки применяется новый синтетич. органич. праймер на Pb_3O_4. Сочетание такой грунтовки с последующим покрытием краской из хлорированного каучука дает пленку с требуемыми свойствами. Максим. эксплуатационная т-ра ~ 38°. Эти краски не рекомендуется применять в условиях воздействия животных жиров, растительных масел, органич. к-т и р-рителей типа ароматич. и хлорированных углеводородов, эфиров и кетонов. Краски на основе виниловых смол (сополимер винилхлорида и винилацетата) обладают атмосфероустойчивостью, стойкостью к маслам, жирам и органич. к-там. Для получения хорошей сцепляемости краска наносится по «вашпраймеру». Краска на основе неопрена обладает превосходной стойкостью к воде и водяному пару. Основным недостатком этих красок является низкое содержание твердого в-ва при нормальной вязкости и трудность нанесения обычным методом. Наибольшим достижением в красочной технологии является применение эпоксидных смол, высыхающих на воздухе и при нагреве. Для увеличения стойкости к р-рителям в высыхающие на воздухе краски вводятся двухкомпонентные отверждающиеся при добавке аминов краски на основе эпикот (отношение эпикот к аминам 2 : 1). Смешение компонентов производится перед применением. Эти краски, обладающие исключительной стойкостью к сильным щел. р-рам и к сильным р-рителям, рекомендуются для хранилищ, насосов и трубопрово-

дов для нефти, бензина и дизельного топлива. Покрытия требуют очень тщательной подготовки поверхности. Смола эпикот, отверждающаяся при добавке полиамида (при соотношении 1 : 1), дает улучшенную стойкость к воде и органич. к-там. Подготовка поверхности в этом случае не имеет такого важного значения, как в предыдущем. Эти смолы рекомендуются для покрытий на пищевых предприятиях, где требуется повышенная стойкость к водяному пару, р-рам моющих средств, разб. р-рам, жирам и фруктовым сокам. Битумные краски продолжают занимать важное место как защитные средства на хим. з-дах. Путем модификации этих красок синтетич. смолами улучшаются адгезия и коррозионная стойкость. Т. Фабрикант

8402. Каменноугольносмоляные покрытия для защиты от коррозии в морских условиях. Шайдлер (Coal tar coatings for marine use. Shideler Norman T.), Sci. and Engng, 1956, 9, № 5, 132—135 (англ.)

Рассматриваются новые покрытия на основе каменноугольного пека, каменноугольного масла и битуминозного угля. Покрытия могут работать в интервалах т-р от —29° до 71°. Приводятся подробные характеристики старого и трех марок нового покрытия. Хорошие результаты показывают также и новые покрытия холодного наложения, получаемые растворением переваренного пека в подходящем р-рителе каменноугольного происхождения. Известна марка этого покрытия MIS-C-18480 и CA-50. Путем добавления минер. наполнителя толщина таких покрытий достигает 0,5 *мм*. Отмечается, что покрытия из каменноугольных продуктов под воздействием солнечных лучей растрескиваются. Это явление может быть устранено добавочным нанесением слоя каменноугольной эмульсии. Эти эмульсии могут применяться и как самостоятельное покрытие, они состоят обычно из (в %): воды 45, минер. наполнителя 15 и мягкого каменноугольного пека 40. В. Притула

8403. Защита сооружений с помощью пленкообразующих веществ. Зальцбергер (Protecţia constructţiilor cu ajutorul substanţelor peliculogene. Salzberger A.), Ind. construcţilor şi mater. constr., 1957, № 2, 108—114 (рум.)

Обзор. Рассмотрены пленкообразующие в-ва, применяемые для защиты поверхностей от коррозии в строительном деле: побелка известью, покрытие цементными р-рами, покрытие силикатными и масляными красками, а также лаками и красками на основе синтетич. смол. Указаны области применения каждого из видов покрытий, их преимущества и недостатки, а также рассматривается направление исследований в области улучшения качества и расширения ассортимента перечисленных видов покрытий. Я. Матлис

8404. Защита от корорзии красками, содержащими окись цинка. Фулон (Korrosionsschutz mittels Farbenzinkoxyd. Foulon A.), Maschinenmarkt, 1956, 62, № 13, 5—6 (нем.)

Рассматриваются основные свойства красок на основе ZnO. Покрытия, содержащие также основной сульфат свинца, отличаются высокой укрывистостью и сопротивлением к воздействию агрессивных сред. Е. Зарецкий

8405. Коррозионнозащитные краски. II. Этерен-Панхёйзер (Rostschutzanstriche (II). Oeteren-Panhäuser K. A. van), Metalloberfläche, 1956, 10, № 7, 197—201 (нем.)

Обзор по вопросам защиты от коррозии лакокрасочными покрытиями. Приводятся данные практич. опыта, примеры применения красочных покрытий, порядок поставки и гарантии поставщиков. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 6880. Я. Лапин

8406. Средство для окрашивания влажных (запотевших) поверхностей. Этерен (Anstrichmittel für Anstriche auf feuchten Untergrund (taufeucht). Oeteren K. A. van), Beiztechnik, 1957, 6, № 5, 51 (нем.)

В краски, применяемые для окрашивания влажных поверхностей, добавляли некоторое кол-во (1%) необходимого эмульгатора. Состав эмульгатора не приведен. В. Левинсон

8407. Антикоррозионные покрытия для применения в морских условиях. Хансон, Дженкинс (Anticorrosive coatings for marine applications. Hanson R. E. T., Jenkins W. P.), Corros. Prevent. and Control, 1957, 4, № 6, 45—46 (англ.)

На очищ. поверхность подводной части судов наносится грунтовка. Для этой цели можно применять Pb_3O_4 в льняном масле, который дает хорошие результаты на стальных конструкциях. Для ремонтных работ, где важна быстрая высыхаемость, лучше применять грунтовку, изготовленную из хромата цинка и алкидной или фенольной смолы. Широко используются также грунтовки, содержащие плюмбат кальция, цианамид свинца или основной сульфат свинца. Для улучшения качества грунтовок в их состав вводят новые пленкообразователи: хлорированный каучук, фенольные, виниловые и др. синтетич. смолы. В качестве верхних слоев в последнее время в трюмах нефтеналивных судов применяются покрытия из винилиденхлоридных акрилонитрильных смол, изоцианатов и эпоксидных смол. Последние представляют наибольший интерес: они дают прекрасные результаты при меньшем кол-ве слоев по сравнению с другими смолами. Покрытия из эпоксидных смол состоят обычно из грунтовки и, по крайней мере, 2 верхних слоев. Исключительный интерес представляют покрытия из жидкого синтетич. каучука, применяемого с катализатором. Они обладают превосходной стойкостью к нефти, керосину, жидкому топливу и соленой воде. Они не требуют применения пигментов, так как при условии нанесения слоя толщиной 0,5—0,76 *мм*, полностью становятся непроницаемыми для влаги. Т. Фабрикант

8408. Защита от коррозии путем применения красок на основе эпоксидных смол. Кальперс (Korrosionsschutz durch Anstriche auf Epoxyharz-Basis. Kalpers H.), Metalloberfläche, 1957, 11, № 6, 207—210 (нем.)

Обзор по вопросам применения защитных покрытий на основе эпоксидной смолы «эпикот». Указывается, что эти покрытия отличаются вязкостью, эластичностью, хорошей сцепляемостью, температурной стойкостью, устойчивостью против истирания, высокой прочностью на удар, способностью к глубокой вытяжке, а также антикоррозионными свойствами к к-там, щелочам, р-рителям и морской воде. В. Левинсон

8409. Применение красок на основе эпоксидных смол для защиты от коррозии танкеров. Франсис (The use of epoxy resin based paints as corrosion preventives on tankers. Francis J. L.), Corros. Prevent. and Control, 1957, 4, № 6, 50 (англ.)

Применение красок на основе запекающихся эпоксидных смол предупреждает общую и точечную коррозию стальных конструкций нефтеналивных судов. Пол и горизонтальные поверхности танкеров после очистки от ржавчины покрывались сначала слоем «анотект» — праймера из эпоксидной смолы, пигментированной металлич. Zn, и затем слоями «флексакот», отверждающейся на холоду эмали, изготовленной на основе смолы эпикот. На судах, бывших в эксплуатации, механич. очистка от ржавчины осуществляется лигроином или древесной пылью для удаления остатков нефти. Эпоксидные смолы применяются также для защиты нижних помещений грузовых судов, служа-

ных для перевозки мелассы, щел. жидкостей и др. хим. продуктов. Нижняя часть палубы и стен покрывались двумя слоями «флексакот». Через 12 месяцев эксплуатации покрытие было в хорошем состоянии. Т. Ф.

8410. **Новые виды лаков, защищающих от коррозии, в сахарной промышленности. Мильденштейн** (Neuartige Korrosionsschutzanstriche in der Zuckerindustrie. Mildenstein M. v.), Z. Zuckerind., 1957, 7, № 5, 223—224 (нем.)

Приведены производственные данные по защите оборудования сахарных з-дов с помощью лаков. Указывается, что положительные результаты были получены при применении полиуретановых лаков «перфлон 100», «перфлон 200» и отверждаемого на холоду лака «перфлон-экстра» на основе эпоксидной смолы.

М. Кристаль

8411. **Защита от коррозии металлическими пигментами. Поллак** (Rostschutz durch metallische Pigmente. Pollack A.), Metall, 1957, 11, № 6, 506—508 (нем.)

Рассматривается влияние характера пигмента на эффективность красок. Так, грунтовка Плумболь (изготовляется из хлоркаучука и порошкообразного Pb) после 3-годичной эксплуатации в покрытии не подверглась коррозии. Плумболь применима в хим. пром-сти взамен гомог. свинцевания. Грунтовки с Zn-пылью выпускаются под названиями «холодная оцинковка» и «цинк-компаунд». Они содержат до 94% Zn. Связующим могут являться: полистирол, полиметилакрилат, поливинилацетат, хлоркаучук и поливинилхлорид. Десятилетние испытания показали, что наибольшей защитной способностью обладает грунтовка, содержащая 6% полистирола. Она применяется в мосто- и судостроении, а также для защиты вентиляционных труб, резервуаров, нефтяного оборудования и т. п. Расход грунтовки 1 *кг* на 2—3,5 $м^2$ поверхности. Защитное действие пигмента Al-бронзы основано на образовании водонепроницаемого слоя. Такая окраска применяется для бензиновых резервуаров, аппаратуры и т. п. Окрашенная поверхность обладает также хорошей отражательной способностью и теплопроводностью. Отмечается целесообразность применения высыхающих масел в качестве связующих. Для увеличения защитной способности красок, содержащих Al-бронзу, рекомендуется дополнительное введение хроматов. Указывается на возможность применения в качестве пигмента порошка Mg. Термостойкая краска изготовляется из металлич. пигментов (Zn-пыль или Al-бронза) и связующего, напр. кумариновой, фенолформальдегидной или эпоксидной смолы. Лучшие результаты дает применение силиконовой смолы с пигментом Al-бронзой. Для защиты от коррозии при 400—450° применимы краски, содержащие бутиловый спирт, окись титана и Zn-пыль.

Ф. Сломянская

8412. **Предотвращение коррозии. Корфилд** (Corrosion prevention. Corfield Guy), Gas (USA), 1957, 33, № 1, 58, 60 (англ.)

Для предотвращения коррозии трубопроводов нефтяных и газовых скважин, находящихся в атмосфере H_2S и CO_2, рекомендуется применение в качестве замедлителей коррозии (ЗК) летучих аминов. Алифатич. амины обладают лучшим тормозящим действием по сравнению с циклич. аминами. Наилучшие результаты показал диэтиламин, который уже при конц-ии 50 ч. на 1 млн. оказывает хорошее действие, полностью смешивается с нефтью и водой и легко испаряется. Рекомендуется также ввод комбинированного ЗК, содержащего стойкие в р-рах вторичные амины. При инжекции такой смеси в кольцевой зазор скважины, летучий ЗК диэтиламин переходит в паровое пространство, нелетучие остаются в жидкой фазе и защищают от коррозии нижнюю часть зазора, заполненного жидкостью.

В. Лукинская

8413. **Предложения относительно определения, номенклатуры и классификации явлений торможения скорости коррозии. Фишер** (Propositions on the definition, nomenclature and classification of corrosion-inhibition and corrosion-inhibitors. Fischer H.), Proc. Meet. Internat. Comm. Electrochem. Thermodyn. and Kinet., 1954, London, 1955, 303—305. Discuss., 305 (англ.)

Предлагается все явления замедления коррозии (ЗК) подразделить на 3 группы: 1) ЗК, обусловленное физ. причинами,— адсорбцией ионов или дипольных молекул (ДМ), электрофоретич. эффектом, приводящим к блокировке катодных или анодных участков, которые также могут производить ионы или ДМ; 2) ЗК, обусловленное хим. факторами и связанное с пассивацией или устранением стимуляторов коррозии; 3) ЗК, обусловленное электрохим. факторами (напр., повышением перенапряжения H_2). В соответствии с этой схемой могут быть подразделены замедлители коррозии, для которых учитывается, кроме того, их хим. природа (ион, ДМ, комплексный ион). См. также РЖХим, 1956, 5765, 67301.

А. Шаталов

8414. **Влияние различных факторов на результаты лабораторного испытания замедлителей коррозии применительно к продуктам переработки нефти. Бойс, Брегман** (Effect of variables in laboratory testing of corrosion inhibitors for refined petroleum products. Boies David B., Bregman J. I.), Corrosion, 1957, 13, № 4, 69—74 (англ.)

Исследование в лабор. условиях влияния перемешивания жидкости, солесодержания водн. фазы, величины pH, т-ры, содержания O_2 и состава углеводородной фазы на эффективность замедлителей коррозии (ЗК) (применялись 3 сорта органич. ЗК пленкообразующего типа, при дозах последних 5—1000 *мг/л*) применительно к условиям перевозки и хранения различных видов обводненных нефтепродуктов (водн. фаза состояла из дистиллята или обессоленной воды, в которую вводили NaCl 100—10 000 *мг/л*, синтетич. морской воды NaCl 24,5 *г/л*, $MgCl_2$ 11,1 *г/л* · $6H_2O$, Na_2SO_4 4,1 *г/л*, $CaCl_2$ 1,2 *г/л* и небольшие кол-ва KCl, $NaHCO_3$, KBr, H_3BO_3, NaF и $SrCl_2 \cdot 6H_2O$) показало, что при перемешивании автогазолина с морской водой защиту металла обеспечивают все три ЗК при дозе 25 *мг/л*. В статич. же условиях в той же среде требуется доза одного из ЗК 50 *мг/л*, а остальные два ЗК не дают полной защиты и при дозе 1000 *мг/л*. Увеличение солесодержания воды резко повысило защитную дозу двух ЗК и незначительно влияло на эффективность третьего ЗК. При солесодержании $>$1000 *мг/л* дозу одного ЗК пришлось увеличить по сравнению с дистиллятом в 2 раза, а 2 остальных ЗК были неэффективны и при дозе 1000 *мг/л*. Повышение pH среды с 3 до 8 снизило защитную дозу всех ЗК в 3 раза в условиях слабого перемешивания автогазолина с морской водой. Уменьшение содержания O_2 снизило защитную дозу ЗК в 2 раза. Увеличение т-ры с 24 до 60° потребовало повышения дозы одного ЗК с 20 до 30 *мг/л*, а двух остальных — с 15 до 100 *мг/л*. Испытания 3 различных сортов авиагазолина показали, что при сильном перемешивании их с морской водой защитная доза всех трех ЗК находится в близких пределах (20—25; 10—10; 15—30 *мг/л*). Испытания 4 различных сортов топлива для реактивных двигателей дали аналогичные результаты (различие величины защитной дозы ЗК в 2—3, редко — в 5 раз).

А. Мамет

8415. **Замедлители коррозии в системах с циркулирующей водой. Даррин** (Inhibidores de corrosión en los sistemas de agua de recirculación. Darrin Marc), Ingeniería e ind., 1956, 24, № 272, 101—107 (исп.)

Рассматриваются способы защиты от коррозии систем с циркулирующей водой. Приводятся примеры применения хроматов в качестве замедлителей коррозии. Библ. 16 назв. А. Гутмахер

8416. О коррозии железа в соляной кислоте в присутствии ингибиторов при разных температурах. Анощенко И. П., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 3, 393—400

Методом снятия поляризационных кривых исследовано влияние KBr, уротропина, акридина и их комбинации на электродные процессы при коррозии Fe в 6 н. р-ре HCl при разных т-рах. Примеси в Fe составляли (в %): C 0,04; Mn 0,123; Si 0,02; S 0,02; P 0,021. Вспомогательным электродом служила Pt-проволока. С повышением т-ры стационарный потенциал сдвигался в отрицательную сторону; при этом значительно снижалась как катодная, так и анодная поляризация. При совместном присутствии в 6 н. р-ре HCl 0,05 н. KBr, уротропина 3,0 *мг-моль/л* и акридина 3,0 *мг-моль/л* с увеличением поляризующего тока выше 10^{-3} *а/см*^{2} разница в катодной поляризации при разных т-рах уменьшалась. Н. Михайлов

8417. О влиянии замедлителей коррозии и поверхностноактивных веществ на коррозию железа в разбавленной серной кислоте. Маху, Эль-Генди (Über den Einfluß von Inhibitoren und Netzmitteln auf die Korrosion des Eisens in verdünnter Schwefelsäure. Machu W., El Gendi Soliman), Metalloberfläche, 1957, 11, № 4, 135—139 (нем.)

Весовым методом изучалось коррозионное поведение мягкой стали в 5%-ном р-ре H_2SO_4 в интервале т-р 20—80° в присутствии замедлителей коррозии (ЗК): 0,1% $K_2Cr_2O_7$, 0,1% клея и некоторых поверхностноактивных в-в (ПАВ). Последние представляли собой сложные смеси, активным компонентом которых являлись алкиларилсульфонаты Na. ПАВ оказывают защитное действие, соизмеримое с таковым для обычных замедлителей кислотной коррозии: 1) когда коррозии подвергаются свежеприготовленные образцы, и 2) при невысокой т-ре. Однако при повышенной т-ре и по мере увеличения продолжительности пребывания образца в агрессивной среде защитное действие ПАВ постепенно падает и переходит в прямо противоположное стимулирование коррозии. Рассматривая возможные причины влияния на скорость коррозии ПАВ, авторы отмечают параллелизм между понижением поверхностного напряжения в присутствии ПАВ и их защитным действием. Возможное объяснение механизма действия ПАВ, по мнению автора, должно быть основано на учете двух факторов: адсорбции крупных молекул ПАВ на активных участках поверхности металла (предпочтительно катодных) и изменения поверхностного натяжения на границе металл (H_2) — р-р. А. Шаталов

8418. Борьба с коррозией металлов при их упаковке и хранении. Некоторые методы испытания упаковочных материалов. Тернбулл (Prevention of corrosion in packaging and storage. Some methods of testing of packaging materials. Turnbull R. B.), Chemistry and Industry, 1957, № 15, 446—451 (англ.)

Рассматриваются методы испытаний материалов, применяющихся при упаковке изделий и покрытий: летучие замедлители коррозии, влагопоглотители, фосфатные покрытия, временные защитные покрытия (твердые пленки, мягкие пленки, масла и легко снимающиеся пленки, получаемые методом горячего окунания) и др. Разбирается комплекс методов, применяющихся для испытания всей упаковки в целом. И. Левин

8419. Антикоррозионные минеральные смазки. Буковский (Korrosionsschutzmittel aus Mineralöl. Bukowski H. J.), Seifen — Öle — Fette — Wachse, 1957, 83, № 9, 249—250 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Классификация антикоррозионных смазок и методы их испытаний. Наиболее точным методом автор считает определение «числа коррозионной защиты» по Филипповичу (Erdöl und Kohle, 1952, April, 211). В. Левинсон

8420. Техника применения катодной защиты. Морен (La protection cathodique. Son domaine technique d'anticorrosion qui la prolongent. Maurin A.-J.), Ingrs et techniciens, 1957, № 96, 31, 33, 35, 37, 39, 41, 43 (франц.)

Приводятся некоторые теоретич. основы и отдельные случаи применения катодной защиты. Рассматриваются условия катодной защиты приводного вала судна. Приводятся схемы катодной защиты и другого оборудования судна: крыльчатого насоса, гидравлич. турбины, танков, конденсаторов и теплообменников и т. д. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 65235. В. Притула

8421. Катодная защита от коррозии стальных свай складов, построенных в Тьювхолмене под Осло. Йёсанг (Katodisk korrosjonsbeskyttelse av stålpeler ved lagerbygg på Tjuvholmen i Oslo. Jøsang Tormod), BYGG, 1956, 4, № 9, 201—204 (норв.)

Склад на морском берегу сооружался на агрессивной почве. Замер на забитых сваях показал, что величина требуемого защитного потенциала 850 *мв* относительно медно-сульфатного электрода сравнения. В качестве анодов были применены графитовые стержни диам. 75 *мм* и длиной 1,5 *м*. Площадь поверхности анодов (100 анодов на 300 свай) была 0,5% от площади поверхности свай, что потребовало мощности постоянного тока 600—900 *в* для защиты всех свай. Аноды зарыты группами по 16 шт. с интервалами по 0,5 *м* между ними. К. Герцфельд

8422. Борьба с коррозией подземных сооружений на силовых установках. Уэйнрайт, Прайс (Corrosion control on underground structures in power plants. Wainwright R. M., Price D. P.), Proc. Amer. Power Conf., 1956, 18, Chicago, Ill., [1956], 474—481 (англ.)

Приводится описание катодной защиты подземных сооружений на 2 силовых установках: старой и вновь сооруженной. На старой установке мощностью 7500 *квт* необходимо было защитить подземные сооружения общей площадью 553 *м*^{2} неизолированной стальной поверхности, 605 *м*^{2} изолированной поверхности стали и 11,6 *м*^{2} поверхности медных изделий. Для катодной защиты было установлено 3 выпрямителя — один на 28 *в* и 50 *а* и два по 18 *в* и 10 *а*. Максим. защитный потенциал —1,25 *в*. В течение последующего года защитный потенциал в некоторых местах в среднем изменился до —0,80 *в* главным образом на медном заземлении. Однако на большей части подземной сети потенциал поддерживался на достаточном защитном уровне. На вновь сооруженной (в 1954 г.) паросиловой установке мощностью 25 000 *квт* все подземные сооружения были включены в единую систему защиты от выпрямителя, имевшего выход тока 22 *а* при 7,5 *в*. При этом не удалось везде достигнуть необходимого защитного потенциала —0,85 *в*. Однако всюду был обеспечен сдвиг потенциала в отрицательную сторону не меньше чем на 0,3 *в*. Поэтому защита считалась достаточной. Отмечается, что при защите разветвленной сети защитная плотность тока должна быть 53—108 *ма/м*^{2}, в то время как при защите отдельной линии трубопровода достаточно 11—22 *ма/м*^{2}. В. Притула

8423. Система катодной защиты с наложенным током, примененная на подводной лодке. Нелсон (An impressed current cathodic protection system

applied to a submarine. Nelson E. E.), Corrosion, 1957, 13, № 2, 52—54 (англ.)

Описана система катодной защиты с наложенным током для защиты от коррозии корпуса подводной лодки. На самом корпусе было установлено 9 анодов и еще 2 на надстройке. Cu-аноды, покрытые Pt-Pd сплавом (80-20) толщиной 0,127 *мм*, имели диам. 32 *мм* и длину 122 *мм*. Максим. выход тока выпрямителя 132 *а*. Автоматич. устройство с электронным усилителем поддерживало постоянное напряжение на выходе выпрямителя, работая от защитного потенциала корпуса. Для измерения потенциалов было установлено 13 хлорсеребряных электродов сравнения. После 10 месяцев активного плавания подводной лодки обследование показало, что как корпус, так и его окраска были в прекрасном состоянии. Спец. испытания показали, что подводная лодка при стоянке у пирса имела потенциал корпуса у контрольного электрода сравнения –0,83 *в* по хлорсеребряному электроду. Такой потенциал имел место при выходе тока от выпрямителя 55 *а* и при напряжении 5,8 *в*. При движении подводной лодки со скоростью 10 узлов потенциал при тех же параметрах тока выпрямителя уменьшился до –0,73 *в*. При погружении лодки выход повысился до 65 *а* из-за включения в работу двух новых анодов, расположенных в надстройке. Приводятся электрич. схема установленной системы защиты и общий вид корпуса. В. Притула

8424. **Экономичность и эффективность катодной защиты трубопроводов большого диаметра. Сенаторов** (Economics and effectiveness of cathodic protection on large diameter pipelines. Senatoroff N. K.), Petrol. Engr, 1957, 29, № 3, D26 — D29 (англ.)

Описание применения катодной защиты (КЗ) газопровода диам. 26 дюймов и протяжением 113 *км*. Для этой цели были сооружены 2 станции катодной защиты мощностью 5 *квт* при напряжении 10—40 *в* и максим. выходе тока 150 *а*. Однако коррозионные разрушения были столь велики, что даже после пуска КЗ кол-во проржавлений не уменьшилось. Поэтому было решено провести ремонт газопровода заваркой язв глубиной более половины толщины стенки трубы и наложением изоляции. После ремонта протяжение защищаемого одной станцией участка увеличилось с 7,1 до 13,7 *км*, а выход тока уменьшился с 90 до 25 *а*. Это позволило заменить генератор выпрямителем. Результаты 12-летней работы газопровода после ремонта показали полную экономичность принятых мер по борьбе с коррозией. В. Притула

8425. **Борьба с коррозией в городах с большой плотностью распределения подъемных металлических сооружений. Калман** (Corrosion mitigation in congested areas. Kulman F. E.), Gas (USA), 1957, 33, № 3, 60—61 (англ.)

79% магистральных газопроводов США не защищены покрытиями. Для газопроводов низкого давления применяются чугунные трубы центробежного литья. Срок службы таких труб должен быть более 50 лет, так как в большинстве случаев почва неагрессивная. Ответвления в дома — стальные. В местах с коррозионно-активной почвой применяются стальные газопроводы с защитным покрытием. Трубопроводы среднего и высокого давления, как правило, стальные с защитным покрытием. В случаях высокой коррозионной активности применяется дополнительная защита Mg-протекторами. Для защиты газопроводов особой важности применяются совместно покрытия и катодная защита. В борьбе с коррозией блуждающими токами весьма эффективными являются стыки, при которых прерывается электрич. контакт соединяющихся трубопроводов. И. Левин

8426. **Катодная защита новейших газовых систем. Чжэнь** (Cathodic protection for modern gas service. Chen K. A.), Gas Age, 1957, 119, № 7, 42, 44—45 (англ.)

Основным материалом для газовых систем является сталь, однако частично они выполняются из меди и пластмасс. Для предупреждения возникновения гальванич. пар устанавливаются изолирующие соединения. Даны схемы защиты подземных газовых систем при помощи Mg-анодов. Приводится расчет необходимого кол-ва анодов, исходя из эффективности битумного покрытия в 95% и защитной плотности тока 21,5 *ма/м²*. В. Притула

8427. **Коррозионная защита нефтепроводов. Аллан, Грей** (Corrosion protection for oil pipe lines. Allan D. M., Gray J. S.), Chem. in Canada, 1957, 9, № 5, 35—38 (англ.)

Описан метод защиты от коррозии подземных магистральных трубопроводов одной нефтяной компании Канады. Защитное покрытие состоит из грунтовки, пластифицированного каменноугольного покрытия миним. толщиной 2,4 *мм* с оберткой стеклянной тканью и внешней защитной оберткой асбестовым картоном, пропитанным каменноугольной смолой. Для защиты применяются также покрытия на основе асфальта, парафина, бетона, пластмассовые ленты и краски. Катодная защита осуществляется гальванич. анодами наложенным током. Аноды, обычно изготовляемые из Mg высокой чистоты, помещаются в спец. засыпку. Для систем наложенного тока чаще всего применяются выпрямители. Заземления, чаще всего графитовые, рассчитываются на 20 лет работы. Критерием защиты является или сдвиг естественного потенциала трубопровода на 0,3 *в* в отрицательную сторону, или достижение значений — 0,85 *в* при измерениях с медносульфатным электродом. Максим. защитным потенциалом принимается —2,5 *в*. Наиболее коррозионноопасными участками считаются имеющие сопротивление ниже 10 000 *ом·см*. Приводится описание метода определения сопротивления труб при помощи электрич. измерений. В. Притула

8428. **Коррозия электрических установок и других объектов в почве под влиянием электрического тока. Кирков** (Korozija električnih uređaja i drugih predmeta u zemlji delovanjem električne struje. Kirkov Panče), Zašt. mater., 1957, 5, № 1, 5—8, 15 (сербохорв.; рез. франц.)

Изучение скорости коррозии (СК) Fe, Zn, Cu, Sn, Pb, Cu + Zn (40% Zn), Pt в почве на лабор. установке, в которой образцы погружались в сосуд с песком, обработанным HCl (к-той), и поляризовались переменным током (ПТ) частотой 50 *гц* и напряжением 0,260 *в* в течение 0,48 час., показало, что ПТ влияет в определенной степени на СК в зависимости от времени и от способа введения поляризуемого ПТ в систему. Различаются в основном 3 случая: 1) коррозия, протекающая одновременно с поляризацией; 2) коррозия, протекающая при поляризации, однако система ранее уже корродировала без поляризации и 3) коррозия, развивающаяся без поляризации, но система находилась предварительно под влиянием ПТ. В первых двух случаях СК металла увеличивается через 20—50 час. на ~ 100% и падает до ~ 75% в случае коррозии без поляризации. Это увеличение СК вначале меньше у поляризуемой системы. В третьем случае СК развивается нормально, однако ее интенсивность меньше на ~ 50%, чем в случае неполяризуемой системы. Я. Матлис

8429. **Коррозия оболочки свинцового кабеля в условиях катодной защиты. Брукнер, Уэйнрайт** (Lead cable sheath corrosion under cathodic protection conditions. Bruckner Walter H., Wain-

wright Ray M.), Corrosion, 1957, 13, № 2, 73—78 (англ.)

Для изучения теории катодной коррозии (К) Pb были проведены спец. испытания в лабор. условиях. Образцы Pb-оболочки кабеля с целью воспроизведения эксплуатационных условий помещались в р-ры и почвы, насыщ. хлоридами K, Na, Ca и Mg, а также р-рами KOH-KCl или NaOH-NaCl, pH которых 12—13. Однако непрерывные испытания в течение года не позволили получить на Pb-оболочке повреждений, аналогичных встречающимся в практич. условиях. Дальнейшие испытания с периодич. перерывами действия катодной защиты дали уже другие результаты: при продолжительности перерывов, равных одному дню, была обнаружена слабая точечная К, при перерывах в течение недели — сильная точечная К в р-рах высокой щелочности. Общим явлением было образование на Pb-катодах толстых, твердых, хорошо сцепившихся с металлом отложений солей Mg и Ca, под которыми часто обнаруживалась К Pb. Обнаружено также коррозионное действие отложений на Pb. Так установлено, что разрушение Pb происходит в случае прекращения действия катодной защиты, что может произойти по многим причинам, в том числе и из-за продуктов К, образующихся под действием катодной защиты. Поэтому авторы считают более правильным термин не «катодная коррозия», а «коррозия катодными продуктами». Из сказанного следует, что случаи К Pb-оболочки могут быть уменьшены путем устранения случаев применения слишком большого защитного тока. В. П.

8430. Предупреждение опасности коррозии при катодной защите подземных сооружений. Лайт (Preventing corrosion interference when cathodically protecting buried structures. Light J. F.), Chemistry and Industry, 1957, № 15, 452—455 (англ.)

Рассматриваются условия, при которых может создаваться опасность утечек тока на соседние сооружения при применении катодной защиты, в связи с чем может возникнуть опасность коррозии последних. Такая опасность наступает, когда наблюдается сдвиг потенциала соседних сооружений в положительную сторону при включении катодной защиты. При катодной защите изолированных подземных сооружений максим. защитный потенциал не должен быть отрицательней —2,5 *в*. Такой же потенциал не должен превышаться и при защите Pb-кабелей во избежание катодной коррозии Pb. Для Al максим. защитным потенциалом принимают —1,2 *в*. Для замеров потенциалов должен применяться вольтметр с внутренним сопротивлением ⩾40 000 *ом/в*. При отсутствии блуждающих токов могут применяться потенциометры и катодные вольтметры. Электрод сравнения должен при измерениях помещаться возможно ближе к исследуемому сооружению. Описана рекомендуемая методика измерения защитного потенциала. При установлении опасного влияния тока катодной защиты на соседнее сооружение рекомендуются следующие мероприятия: изменение расположения заземления или гальванич. анода, пересоединение защищенного и соседнего сооружения проводниками, установка гальванич. анодов в анодных зонах соседнего сооружения, выполнение дополнительной изоляции между обоими сооружениями в местах их сближения, установка между обоими сооружениями крупного металлич. экрана, соединенного с незащищенным сооружением. В. Притула

8431. Снижение потерь от коррозии. Томсон (Cutting down the cost of corrosion. Thomson A. G.), Indian Constr. News, 1957, 6, № 5, 43—44, 46 (англ.)

Катодная защита дает значительную экономию, достигающую 40—80% стоимости ремонта при эксплуатации танкеров. Этот метод применяется также для защиты верфей, портовых металлоконструкций и нефтепроводов, как напр. нефтепровода длиной 900 *км* на Среднем Востоке, принадлежащего Иракской нефтяной компании. Катодная защита применяется также и для всевозможных других трубопроводов, телефонных и силовых кабелей, а также для защиты изнутри хим. аппаратуры, баков, стальных змеевиков в установках для кондиционирования воздуха и т. п. Ю. А.

8432. Изучение коррозии, вызванной переменными токами. Ами, Муньос (Étude relative à une corrosion produite par les courants alternatifs. Amy Lucien, Mounios Claude), Rev. gén. électr., 1957, 66, № 3, 187—188 (франц.)

Часто наблюдается разрушение металлич. подземных Pb- и Fe-трубопроводов при наличии переменного тока. Результаты лабор. исследований подтверждают предположение автора, что коррозия в данном случае протекает вследствие нарушения симметрии переменного тока, обусловленного появлением в цепи контактных э.д.с. или эффектом выпрямления переменного тока. Я. Матлис

8433. Влияние растворенного кислорода на коррозию стали и на ток, требующийся для катодной защиты. Шашл, Марш (The effect of dissolved oxygen on corrosion of steel and on current required for cathodic protection. Schaschl E., Marsh G. A.), Corrosion, 1957, 13, № 4, 35—43 (англ.)

Приведены данные исследования зависимости скорости коррозии стали от конц-ии растворенного кислорода (КРК) в коррозионной среде и влияние этого кислорода на миним. защитный ток катодной защиты. Кривые зависимости величины коррозии от КРК для статич. и перемешиваемых р-ров показывают, что перемешивание только незначительно влияет на величину коррозии при КРК < 2 ч. на 1 млн. Отмечается, что механизм коррозии при проводимости р-ров ~0,1 сим. м. подчиняется уже не катодному контролю, а контролю сопротивлением. Установлено, что миним. значения защитной плотности тока D, близкие к нулю, отвечали не нулевому содержанию кислорода, а конц-ии его в 1 ч. на 1 млн. Миним. защитный ток катодной защиты примерно равен коррозионному току при значениях pH 6—8,3 до значений величины коррозионных потерь, равных 152 *мμ/час*. Приводятся ф-лы и табличные данные для определения отношения миним. защитного тока к коррозионному току. Установлено практически, что это отношение может быть как несколько больше единицы, так и несколько меньше единицы. Авторы отмечают, что полная защита наблюдалась при D большей, чем это определяется кривой ток — потенциал. D в найденной точке защиты отвечала потенциалу в —0,77 *в* по насыщ. к. э. На спец. конструкции было выяснено, что в статич. условиях дифференциальная аэрация проявляла себя очень слабо. Также выяснили, что при погружении стали полностью в такую среду, как почва, насыщ. водой, т. е., напр., ниже уровня грунтовых вод, величина коррозии будет очень низкой при отсутствии токов длинных линий и действия бактерий. В нейтр. среде миним. D, необходимая для катодной защиты, была примерно на 20% больше, чем коррозионный ток. В кислой среде ток, необходимый для защиты, меньше, чем коррозионный ток. Это показывает, что анодная р-ция в средах с низкими значениями pH обусловливает коррозию, протекающую с удалением отдельных «кусков» металла, а не отдельных ионов. Действие коррозии «кусками» проявляется также и в нейтр. средах, но только при очень больших величинах коррозии. В. Притула

8434. Применение аэрозолей в технике коррозионных испытаний. Описание новой солевой камеры. Хесс-Бирхер (Corrosieonderzoek met behulp van

Aerosolen. Beschrijving van een nieuwe corrosie — beproevingskamer. Hess-Bircher W.), Metalen, 1956, 11, № 11, 239—245 (голл.)

Квадратная в сечении камера (К) из плексигласа (длина 550 *мм*, высота 50 *мм*) с пирамидальной крышкой соединена снизу шлангом с механич. распылителем новой конструкции, дающим аэрозоль, содержащий (в %): частиц 1,4—1,6 μ 37; 1,2—1,4 и 1,6—1,8 μ по 10. Электронагреватели позволяют нагревать К до 55°. К. Герцфельд

8435. **Описание новой камеры для коррозионных испытаний с применением аэрозолей. Хесс** (Beschreibung einer neuen Korrosionsprüfkammer nach dem AEROSOL-Verfahren. Hess W.), IVA, 1957, 28, № 1, 23—35 (нем.)

Приводятся данные о радиусах частиц аэрозолей (А), скорости их осаждения (в *см/мин*), скорости движения в воздухе, поверхностному натяжению и т. п. Даны описание и схема аппарата. Детали аппарата, соприкасающиеся с влажным воздухом, изготовляют из стойкой пластмассы. Аппарат работает на принципе центробежного разбрызгивания р-ра. Камера аппарата и коммуникации снабжены водяными затворами. Поступающий в аэрозольный аппарат воздух очищается фильтрацией через спец. бумагу. Объем камеры 120 *л*, управление камеры автоматизировано. Приводится таблица по режиму коррозионных испытаний в зависимости от условий эксплуатации испытуемых образцов. Указывается, что 87% поступающих в камеру А имеют размеры 2—4 μ, т. е. туман в камере можно считать монодисперсным. Кол-во капель в 1 *мл* р-ра равно $\sim 3\cdot10^5$, что соответствует $1\cdot10^{10}$ каплям во всем объеме камеры. Подробно описываются методы испытаний. Указывается, что широко используемые на практике 10 и даже 20%-ные р-ры NaCl дают неправильные результаты испытания вследствие осаждения на образцах соли. Указывается, что более целесообразно применение 0,05%-ного р-ра NaCl с одновременной подачей в камеру 1—2 *л* CO_2 в 1 час. Испытания во влажной атмосфере проводятся в камере без нагрева при постоянной относительной влажности, равной 100%. Продолжительность подачи А в камеру 5, 10, 15, 30, 45, 50 или 55 мин в 1 час. Этот метод испытания является особо жестким, поскольку образцы все время остаются мокрыми, и пригоден для испытания материалов, работающих в воде или почве. Натурные испытания применяются при определении стойкости материалов к атмосферной коррозии. Нагрев и подача А проводится в течение 15 мин. каждый час. При этом методе испытания наблюдается точечная коррозия. При сухих испытаниях на образцах не происходит конденсации влаги. Влажность в камере поддерживается 50—95%, а т-ра 28—40°. Этот метод применяется для определения влияния климатич. условий на коррозионную стойкость металлич. покрытий. Испытания в газовой среде проводятся при совместной подаче в камеру А и агрессивных газов. В зависимости от заданных условий проводятся мокрые и сухие испытания. Продолжительность испытаний 1—3 недели или лучше 1—3 месяца. Приводятся данные по результатам испытания в аэрозольном аппарате хлоркаучуковых защитных покрытий, оксидированных и вороненых железных изделий и Al-деталей. Ф. Сломянская

8436. **Определение поврежденных участков покрытия на трубах методом постоянного тока. Хеверли** (Direct current method for locating pipe coating faults. Heverly L. F.), Pipe Line News, 1957, 29, № 3, 45—47 (англ.)

Для определения мест повреждения защитного покрытия на трубопроводах, лежащих под мостовой или железобетонным покрытием дорог, предлагается прибор, работающий на постоянном токе. Питающая цепь создается батареей с прерывателем, а контрольная цепь включает в себя ламповый вольтметр, два электрода и соединительные провода. Ламповый вольтметр должен иметь входное сопротивление, по крайней мере, 0,5 *μом*, а в некоторых случаях 10 *μом*. Чувствительность шкалы бывает 0,2 *в*. Электроды могут быть неполяризующимися медносульфатными или точечными стальными. Приводятся схема испытания и подробное описание выполнения контрольных измерений. Место повреждения покрытия определяется по колебаниям стрелки прибора при одном из электродов, находящимся вблизи этого участка. В. Притула

8437. **Коррозионные исследования. Леклер** (La corrosion dans le programme des études du cebedeau. Leclerc E.), Corros. et anticorros., 1957, 5, № 6, 185—188 (франц.)

Институт занимается вопросами изучения полифосфатов и силикатов (замедлители коррозии), коррозионных последствий умягчения и подщелачивания питьевой воды. Разработан колориметрич. способ точного определения остатков O_2 в обескислороженной воде. Сконструированы весы для определения привеса образцов непрерывным способом в атмосфере водяного пара при т-рах до 650°. Построен спец. эксперим. паровой котел для натурных исследований коррозии. Изучается коррозия латунных труб конденсационных установок. А. Шрейдер

8438. **Ускоренные лабораторные методы исследования коррозии, применяемые в Институте точной механики. Бестек** (Przyśpieszone laboratoryjne metody badan korozji stosowane w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej. Biestek T.), Przegl. mech., 1957, 16, № 3, Biul. inform. УМР, 1—2 (польск.)

Отмечается, что ни один из методов коррозионных испытаний не является универсальным и пригодным для всех металлов и покрытий. Проведенное в отделе покрытий Института точной механики (Польша) сопоставление различных методов коррозионных испытаний в атмосферных условиях показало. 1. Метод испытания на колесе Гарднера не может быть рекомендован при исследовании металлич. покрытий, но применим при испытаниях лакокрасочных покрытий и химически обработанных поверхностей. 2. Испытания в солевом тумане рекомендуется проводить в камерах из плексигласа. Режим работы камеры: пульверизация р-ром 3%-ного NaCl (pH р-ра 6,8—7,2), т-ра 20 ± 2°, давл. 0,7—1,7 *атм*, относительная влажность 80—90%. При испытании металлич. покрытий может быть применен ускоренный метод с распылением р-ра, содержащего (в *г/л*): $(NH_4)_2SO_4$ 20, NH_4Cl 10, NaCl 10, Na_2CO_3 10. Т-ра испытания 35 ± 2°, остальные параметры остаются без изменения. 3. Для гальванич. покрытий рекомендуются испытания при погружении образцов на 5 час. в сутки в дистил. воду (95 ± 3°), остальные 19 час. образцы остаются на воздухе. 4. Для Zn- и Cd-покрытий применим ускоренный метод испытания в 10%-ном р-ре NH_4Cl при 20 ± 2°, в который погружают образцы на 1 мин., а 14 мин. оставляют на воздухе. Всего проводят в течение суток 20 циклов (5 час.). Остальные 19 час. образцы остаются на воздухе. 5. Для сопоставления между данными эксплуатации и лабор. исследованиями в солевой камере испытания в последней проводят в тумане, содержащем 2 *л* SO_2 и 2 *л* CO_2 на 60 *л* объема камеры. Т-ра испытаний 37 ± 1°, относительная влажность 100%; продолжительность испытания в камере 5 час., 19 час. в сутки образцы находятся в комнатной атмосфере. Этот метод рекомендуется для испытания лакокрасочных покрытий и неприменим для исследования покрытий, полученных методом фосфатирования, хромирования и других хим. покрытий. Ф. Сломянская

8439. Установка для исследования коррозионных и электродных процессов под давлением. Белина Т. Н., Красильщиков А. И., Тр. Гос. н.-и. и проектн. ин-та азотн. пром-сти, 1954, вып. 3, 173—175

Описана установка для очистки сжатого до 600 *ат* газа и конструкция автоклава для проведения исследований коррозионных и электродных процессов под давл. 450—500 *ат*. З. Соловьева

8440 П. Титан-урановые сплавы. Килер, Саллер (Uranium-titanium alloys. Keeler John R., Saller Henry A.) [United States Atomic Energy Commission]. Пат. США 2743174, 24.04.56

Патентуется U-Ti-сплав, содержащий 1—15 вес.% Ti. Добавки Ti увеличивают коррозионную стойкость U. Сплав приготовляется путем сплавления U и Ti в огнеупорном тигле (из окиси бериллия) в инертной атмосфере. М. Мельникова

8441 П. Лужение изделий из железа, меди или их сплавов. Реньо (Procédé d'étamage et appareillage pour la mise en oevre de ce procédé. Regnault H. V. L.). Франц. пат. 1062891, 28.04.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 31, 7311 (нем.)]

Лужение производится путем погружения изделий в расплав, содержащий до 50% $SnCl_2$ и KCl. Кристаллизационная вода $SnCl_2$ удаляется посредством нагревания и пропускания паров бензина или толуола при удалении окислительной атмосферы. Н. Сурков

8442 П. Установка для нанесения покрытия из газовой фазы. Дейвис, Белиц (Apparatus for gas plating. Davis Oliver F., Belitz Hans G.) [The Commonwealth Engineering Co.]. Пат. США 2728321, 27.12.55

Установка для покрытия изделий путем осаждения металлов из газовой фазы состоит из воздухонепроницаемой камеры (К) и приспособления для распыления жидкости, имеющего сопло. Последнее представляет собой трубку, через которую распыляемая жидкость поступает в К. Жидкий карбонил металла распыляется внутри К. Предусматривается возможность нагрева находящихся в К покрываемых изделий, впуска в К и выпуска из К инертного газа и продуктов разложения. Вентиляционное устройство, создающее давление выше атмосферного, обеспечивает циркуляцию инертного газа в К. Е. Зарецкий

8443 П. Способ улучшения поверхности паяльников и других медных изделий. Хунгер, Битман (Verfahren zum Oberflächenvergüten von Lötkolben und anderen Kupferwerkstücken. Hunger Johanna, Bittmann Werner) [Werner Bittmann]. Пат. ФРГ 953568, 6.12.56

Предлагается способ предотвращения окисления и коррозии Cu-изделий путем алитирования их с применением порошкообразной смеси, состоящей из 60 ч. Al_3Fe, 40 ч. Al_2O_3 и $\sim$ 3 ч. NH_4Cl. NH_4Cl ввиду летучести его играет роль разрыхлителя массы в процессе алитирования, производимого при т-ре 900°. Разрыхление является необходимым для устранения возможности расплавления массы. При продолжительности нагревания смеси в течение 30 мин. достигается глубина диффузии Al в толщу Cu от 0,4 *мм* и выше. При обработке паяльников заостренную часть их следует покрывать глиной во избежание алитирования, при невозможности — снимать с нее стружку не менее, чем на соответствующую толщину диффузионного слоя. В случае расплавления смеси и прилипания ее к изделию рекомендуется удаление полученной при этом сплавленной массы производить нагреванием или другим методом. П. Клепцов

8444 П. Фосфатирование стали. Штейнхерц (Phosphate coating for electrical steel. Steinherz Hans A.) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. США 2743203, 24.04.56

Для нанесения изоляционных покрытий на поверхности стальных полос патентуется р-р состава (в вес. %): $Al(OH)_3$ 0,5—10; 85%-ной H_3PO_4 5—50; H_2O — остальное. pH$\leqslant$0,8; отношение $H_3PO_4 : Al(OH)_3 \leqslant 4{,}5 : 1$. После обработки в р-ре лента подвергается термич. обработке при 195—500°, для того чтобы образовалось плотное изоляционное покрытие. При т-ре > 500° покрытие разлагается. Приведена схема установки. М. Мельникова

8445 П. Устройство для предупреждения коррозии в нефтяных скважинах. Рорбак (Apparatus for preventing corrosion in oil wells. Rohrback Gilson H.) [California Research Corp.]. Пат. США 2728400, 27.12.55

Устройство, применяемое для растворения твердого в-ва в скважине, состоит из контейнера, закрытого в верхней и открытого в нижней части, опоры, прикрепленной к контейнеру, металлич. детали, находящейся на опоре, ряда биметаллич. соединений, находящихся на этой детали, массы твердого в-ва, способной перемещаться внутри контейнера и жестко прикрепленной к металлич. детали. Одно биметаллич. соединение подвергается в нефтяной скважине воздействию нефти. Е. Зарецкий

См. также: Механизм электрохимических реакций 7299. Осаждение металлов током переменной полярности 7300. Перенапряжение водорода и кислорода 7310. Кинетика электродных процессов под давлением 7315. Продукт для чистки и промывки 8625. Электрохимический завод в Скутшере 8646. Основы гальваностегии 8648. Соображения относительно травления железа и стали 8649. Цинковые и кадмиевые покрытия 8656. Защитно-декоративное хромирование 8661. Жароупорный бетон 8740. Исследование службы асфальтобетонных покрытий 8855. Применение пластмасс для защиты строительных конструкций 9782. Прогресс в области органических покрытий в 1955 г. 9889. Метод нанесения эпоксидных покрытий 9896. Технология нанесения фторуглеродных покрытий 9901. Коррозионное растрескивание лаковых пленок 9905. Защитное покрытие против ржавчины 9920. Некоторые специфические свойства хайпалона и неопрена 9937

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

8446. Колориметрическое определение фенолов для контроля за работой обесфеноливающей установки. Бейер (Ein kolorimetrisches Verfahren zur Überwachung von Entphenolungsanlagen. Beier Ernst), Gas- und Wasserfach, 1957, 98, № 11, 262—265 (нем.)

На основании 5-летнего опыта для наблюдения за работой обесфеноливающей установки (экстракция бензолом) рекомендуется фотоколориметрич. определение фенола с применением *n*-нитроанилина. Изложена уточненная методика. М. Лапшин

8447. Определение концентрации растворов реагентов на химводоочистке. Войницкий В. Ю., Рогацкин Б. С., Энергетик, 1957, № 4, 16—17

Для определения конц-ии р-ров реагентов на химводоочистке предлагается прибор, основанный на измерении плотности р-ра при помощи погруженного уравновешенного поплавка. В качестве поплавка может быть использована склянка емк. 200—300 *мл* с плотно навинчивающейся пробкой. Вес поплавка и уравновешивающего груза, а также угол поворота плеча с грузом подбираются таким образом, чтобы преде-

...ы измеряемых конц-ий укладывались в шкалу прибора. Тарировку прибора следует производить при т-ре, близкой к т-ре р-ров реагентов на химводоочистке. Точность показаний прибора до 1%. Н. Субботина

8448. **Современные аспекты химии и микробиологии воды.** **Оберцилль** (Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Chemie und Mikrobiologie des Wassers. Oberbill W.), Scientia pharmac., 1957, 25, № 2, 89—115 (нем.)

8449. **Санитарная характеристика реки Камы в районе спуска сточных вод анилинокрасочного завода.** **Купер А. И.**, Гигиена и санитария, 1957, № 2, 61—62

СВ анилинокрасочного з-да характеризуются специфич. окраской, исчезающей при разведениях 1 : 1000—1 : 4000, запахом, исчезающим при разведениях 1 : 250—1 : 20 000; pH 2,0—6,9. В СВ содержатся (в *мг/л*): анилин 110—140, нитробензол 900—1700, грубодисперсные примеси 890—4360, сухой остаток достигает 1200—2900. Загрязнение Камы СВ распространяется летом до 4 *км*, зимой до 8 *км* ниже по течению. Ширина полосы загрязнения у берега сброса СВ достигает 200 *м*. Предлагается ряд мероприятий, уменьшающих влияние СВ на р. Каму. Л. Милованов

8450. **Обследование загрязнения р. Соны сточными водами предприятий Ротаса в Далмианагаре (Бихар).** **Мотвани, Банерджи, Карамчандани** (Some observations on the pollution of the river Sone by the factory effluents of the Rohtas Industries at Dalmianagar (Bihar). Motwani M. P., Banerjea Santimoy, Karamchandani S. J.), Indian J. Fish., 1956, 3, № 2, 334—367 (англ.)

Физ.-хим. и биологич. исследования проводились на протяжении ~34 *км*. Загрязнения в основном вызываются предприятиями бумажной пром-сти (приведен анализ СВ). При разбавлении СВ в реке $\geqslant 1:16$ конц-ия O_2 на расстоянии 1—3 *км* ниже выпуска СВ составляет в среднем 0,2 *мг/л*, БПК — 30 *мг/л* (выше выпуска СВ соответственно 7,2 и 1,0). Наиболее стойкими видами рыб, сохраняющимися в загрязненной реке, являются *Barilius bola, Aspidoparia morar, Puntius chagunio, Puntius sophore, Puntius ticto, Mystus aor, Mystus seenghala*. Весьма чувствительны к загрязнению *Laubuca laubuca, Laubuca atpar, Amblypharyngodon mola, Xenentodon cancila*. Описано распределение планктонных и придонных организмов. Указаны некоторые простые методы снижения загрязненности реки путем отстаивания СВ, аэрирования, выпуска в период половодья. М. Губарь

8451. **Оздоровление реки путем прекращения сброса сточных вод от консервирования гороха.** **Лансфорд** (Effect of cannery waste removal on stream conditions. Lunsford J. V.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 4, 428—431 (англ.)

Сброс СВ от консервирования гороха (БПК 1900 *мг/л*) имеет сезонный характер (6 недель). Поступая на городские очистные сооружения, СВ перегружают их (БПК$_5$ смеси 1200 *мг/л*), в результате чего очищ. СВ имеют БПК$_5$ 600 *мг/л*. Сброс их в реку вызывает сильное ее загрязнение. Для улучшения условий работы очистных сооружений и условий самоочищения реки были выделены наиболее конц. СВ консервного з-да (СВ от процесса бланширования, промывные воды барабанных оросителей) с БПК$_5$ $\approx$ 5000 *мг/л* и направлены на орошение участков, засеянных спаржей и кормовыми травами. В результате этого мероприятия конц-ия растворенного O_2 в реке увеличилась с 0,6 *мг/л* до 6,4 *мг/л*. С. Конобеев

8452. **Водоснабжение в Стокгольме.** **Грайндрод** (Stockholm's water supply. Grindrod John), Water and Water Engng, 1957, 61, № 733, 99—102 (англ.)

8453. **Живые организмы в распределительной водопроводной сети.** **Харт** (Living organisms in public water mains. Extermination of *Nais* and *Asellus Aquaticus*. Hart K. M.), J. Instn Municip. Engrs, 1957, 83, № 10, 324—333 (англ.)

Описан случай обнаружения в распределительной водопроводной сети *Nais* (I), *Cyclops* (II), *Daphnia* (III) и *Asellus Aquaticus* (IV). Промывкой отдельных, наиболее удаленных от станции участков сети р-ром Cl_2 (100 *мг/л*) удалось полностью умертвить I—III и удалить при последующей промывке. На IV Cl_2 действует очень слабо и для его истребления был применен Pyrethrum в конц-ии 0,1—0,0001 *мг/л* (в зависимости от времени контакта). Даны указания по предотвращению попадания I—IV в распределительную сеть. Рекомендуется хлораминирование воды, позволяющее поддерживать остаточную конц-ию Cl_2 ~ 0,4 *мг/л* по всей сети. Е. Дианова

8454. **Обзор опыта применения микропроцеживания.** **Эванс** (Review of experiences with microstrainer installations. Evans George R.), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, 49, № 5, 541—549. Discuss. 549—552 (англ.)

За 10-летие с 1946 по 1956 г. микропроцеживание введено на 71 станции очистки питьевых и СВ. В результате микропроцеживания достигается снижение (в среднем): организмов на ~80%; грубодисперсных примесей на ~35%. Установка микропроцеживателей требует небольших строительных затрат и малой площади (установка 3×3 *м*, производительностью 15—45 тыс. *м*^{3} в сутки, занимает площадь $7 \times 4{,}5$ *м*), небольшого расхода энергии (для той же установки мотор мощностью 3 *квт*), обусловливает малую потерю напора (<15 *см*), большую скорость фильтрования (0,2—1,2 *м/мин*). Микропроцеживатели удобны и просты в эксплуатации. М. Лапшин

8455. **Коагулирование и коагулянты.** **Хадсон** (Flocculation and flocculation aids. Hudson Herbert E., Jr), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, 49, № 3, 242—250 (англ.)

Приведена гидравлич. характеристика, применяемого оборудования. Рассмотрены работы, посвященные вопросам теоретич. определения оптимальных условий коагулирования. Даны указания о проведении опытного коагулирования. Освещены вопросы применения вспомогательных в-в (бентонит, активированная кремнекислота и др.). Токсичность предложенных за последние годы новых органич. вспомогательных в-в недостаточно исследована и широкое применение их еще не может рекомендоваться. Указаны возможные причины неудовлетворительного течения процесса коагуляции. О. Мартынова

8456. **Осветление мутных вод новыми коагулянтами.** **Кирконнел** (Clarify turbid waters with new coagulants. Kirkconnel R. W.), Plant, 1957, 15, № 4, 55—57 (англ.)

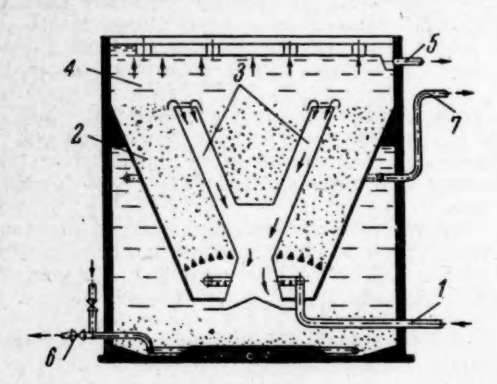
Одним из усовершенствований последнего времени является применение некоторых новых коагуляторов и вспомогательных в-в при коагуляции; в частности, зарекомендовали себя некоторые катионоактивные полиэлектролиты (КП). Оптим. условия применения КП иногда в сочетании с другими, обычными коагуляторами и вспомогательными, в-вами устанавливаются путем пробного коагулирования. Применение КП значительно улучшает технологич. показатели процесса коагулирования. КП не проходят через осветлительные фильтры и не взаимодействуют с ионитами. О. М.

8457. **Применение активированной кремнекислоты в качестве вспомогательного вещества при коагуляции.** **Зубченко** (Aktivovaný kysličník křemičitý jako pomocný koagulační prostředek. Zubčenko D.), Voda, 1957, 36, № 5, 132—134 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Обзор. М. Л.

8458. Влияние усиленного отсоса осадка на работу осветлителей. Радциг В. А., Грищенко Н. А., Водоснабжение и сан. техника, 1957, № 1, 12—13

Предложена новая конструкция осветлителя (О). Вода по трубе *1* через распределительное устройство поступает в зону взвешенного слоя *2*, в верхней части кото-



рого движется со скоростью 2 *мм/сек*. На уровне верхней границы взвешенного слоя находятся разгрузочные трубы *3*, отводящие 35—40% расхода воды в нижнюю часть О. Осветленная вода, пройдя защитную зону *4* (скорость движения 1,35 *мм/сек*), через сборные желоба отводится по трубе *5*. В нижней части О происходит выпадение осадка, который непрерывно или периодически удаляется по трубе *6*. Осветленная в нижней части О вода отводится по трубе *7*. При налаженном непрерывном удалении осадка О работает 1—1,5 месяца без обслуживающего персонала.

Л. Фальковская

8459. Бактериологические данные об очистке воды фильтрованием через катадин. Мак-Энтегарт, Пиден (Bacteriological aspects of Katadyn filtration in the purification of water. McEntegart M. G., Peden D.), J. Trop. Med. and Hyg., 1957, 60, № 3, 73—75 (англ.)

В опытах с фильтрованием зараженной воды через карманные катадиновые фильтры (КФ) установлена гибель кишечной палочки и сальмонелл при плотности заражения до ~ 100 млн. бактерий в 1 *мл*. В аналогичных условиях в фильтрате оставались жизнеспособными стафилококки и стрептококки. При пропускании через КФ 1 *л/сутки* естественной загрязненной воды в течение 3 недель наблюдалась гибель кишечной палочки. Практически КФ пригодны для обеззараживания питьевой воды от вегетативных кишечных бактерий.

М. Губарь

8460. Обеззараживание питьевой воды соляной кислотой. Кристенсен, Скадхауге (Disinfection of drinking-water with hydrochloric acid. Kristensen Martin, Skadhauge Knud), Acta pathol. et microbiol. scand., 1957, 40, № 3, 216—226 (англ.)

С целью обеззараживания воды на кораблях от вегетативных бактерий предложено использовать HCl из расчета получения 0,06 н. р-ра. После 10-минутного контакта к-та нейтрализует 5 *г/л* $NaHCO_3$. Вирус полиомиелита при этом не инактивируется, но погибают сальмонеллы, возбудители дизентерии и холеры при плотности заражения ~200 бактерий в 1 *мл* воды и т-ре ⩾ 10°. В зараженной СВ бактерицидное действие HCl выше, чем хлорамина или галазона в дозе 5 *мг/л* активного Cl.

М. Губарь

8461. Устранение запахов и привкусов воды в Филадельфии (США). Бин (Taste and odor control at Philadelphia. Bean Elwood L.), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, 49, № 2, 205—216 (англ.)

Источники водоснабжения р. Скулкилл и Делавэр сильно загрязнены промышленными СВ, содержащими фенолы, метакриловую к-ту, йодоформ и другие в-ва, придающие воде неприятные запахи и привкусы (ЗП). При фильтровании на медленных фильтрах после коагулирования и длительного отстаивания ЗП воды снижаются в результате биохим. окислительных процессов. Скорые фильтры ЗП не снижают. ЗП эффективно снижает перехлорирование за точку перелома при 16—20-часовом контакте воды с Cl_2. При озонировании такой же эффект достигается после 10—20-минутного контакта. Весьма эффективно снижает ЗП ClO_2. Введение порошкообразного активного угля (16 *мг/л*) снижает ЗП вдвое.

В. Клячко

8462. Обработка воды, загрязненной промышленными сточными водами, в штате Виргиния. Хейнс (Treatment of industrial water pollution at Nitro and Charleston. W. Va. Haynes Lawson), J. Amer. Water Works Assoc., 1957, 49, № 3, 309—312 (англ.)

Река Канова, служащая источником водоснабжения г. Найтро, загрязнена СВ хим. з-дов, обусловливающими неприятные привкусы и запахи питьевой воды. Для удаления последних применяется следующий способ. Вода разбрызгивается соплами (давл. 3,5 *ат*) и в аэрированную воду вводится порошкообразный активный уголь (12—82 *мг/л* в зависимости от интенсивности запаха). После отстаивания вода фильтруется и обрабатывается 0,4 *мг/л* ClO_2. Обработка снижает интенсивность привкусов и запахов на 90%.

В. Клячко

8463. Проект установки фторидирования воды в кантоне Базель. Йорди (Projekt für die Fluoridierung des Trinkwassers im Kanton Basel-Stadt. Jordi F.), Monatsbull. Schweiz. Verein Gas- und Wasserfachmännern, 1957, 37, № 7, 148—151 (нем.)

8464. Применение негашеной и гашеной извести при водоподготовке. Ханниг (Ätzkalk oder Kalkhydrat für Wasserreinigungsanlagen? Hannig H.), Mitt. Verein. Grosskesselbesitzer, 1957, № 47, 122—124 (нем.)

Описаны применяемые в ФРГ сорта технич. извести, рассмотрен процесс ее гашения и приготовления известкового молока (для установок с расходом извести >200 *кг/сутки*). Негашеная известь может применяться при том же оборудовании, что и гашеная. Процесс гашения можно осуществлять в мешалке для известкового молока, регулируя подачу извести так, чтобы конечная т-ра была 60—80°. Оправдало себя применение молотого продукта, содержащего 94—96% CaO (остаток на сите 0,2 *мм* — 0, на сите 0,09 *мм* — до 2%).

А. Мамет

8465. Обессоливание воды совместным Н-ОН-ионированием на электростанции Уотерсайд. Дик (Demineralization by mixed-bed treatment at Waterside station of Consolidated Edison Company of New York, Inc. Dick I. B.), Proc. Amer. Power Conf., 1956, 18, Chicago, Ill., (1956), 651—660 (англ.)

Действующая с 1954 г. установка производительностью 1140 $м^3$/*час* обессоленной воды состоит из 4 Н-катионитных фильтров (диам. 3,6 *м*), 2 декарбонизаторов и 6 Н-ОН-ионитных фильтров (I) (диам. 3,3 *м*). С начала эксплуатации выработка воды на 1 $м^3$ анионита ≈ 200 000 $м^3$. Первые 4 месяца выработка воды I за рабочий цикл >9000 $м^3$, в дальнейшем она снизилась на 25%. Электропроводность фильтрата повысилась с 0,1 до 1,0 *μом*. В течение цикла электропроводность изменяется от 1,35 до 0,95 *μом*, конц-ия SiO_2 от ~0 до 0,07 *мг/л*. Проскок по электропроводности наступает через ~2 часа после проскока по SiO_2. Параллельными фотоколориметрич. и весовыми определениями средняя конц-ия SiO_2 в обессоленной воде найдена соответственно равной 0,02 и 0,12 *мг/л*. Допускается, что исходная вода содержит SiO_2 в форме, неопределяемой колориметрически. Расчеты, основанные на конц-ии

SiO_2 в котловой воде, показывают, что I задерживают практически полностью SiO_2, определяемую колориметрич. методом и ~85% неопределяемой им. Прокаленный остаток обессоленной воды, равный 3 *мг/л* (SO_4^{2-} 1,12, Cl^- 0,95, Na^+ 0,60, SiO_2 0,13 *мг/л*), значительно превосходит ее солесодержание, вычисленное на основании электропроводности. Сделано предположение, что часть растворенных минер. в-в находится в исходной воде в неионизированном состоянии и не учитывается при определении электропроводности. После 15 месяцев работы (~200 циклов) обменная емкость анионита снизилась с 3,6 до 2,8 *мг-экв/г*. Последовательная промывка NaCl, NaOCl, NaCl и NaOH восстановила его обменную емкость до ~ 3,5 *мг-экв/л*. Такая обработка проводится каждые 3 месяца. Р-цией на таннины конц-ия их в воде до и после I определена равной 0,17 и 0,07 *мг/л* (соответственно окисляемость 3,0 и 1,3 *мг/л* O_2). Поглощением органич. в-в (типа таннина и лигнина) объясняется снижение обменной емкости анионита (обессоливающие установки, работающие на воде глубоких скважин, имеют постоянную в течение ряда лет обменную емкость анионита). Для улучшения работы установки предложено проводить более глубокое удаление органич. примесей из исходной воды (напр., по схеме: хлорирование, коагулирование, осветление, фильтрование). А. Мамет

8466. **Удаление кремневой кислоты из питательной воды. Дик** (Removing silica from feedwater. Dick I. B.), Coal Utiliz., 1956, **10**, № 10, 22—25 (англ.)

См. также предыдущий реферат. А. М.

8467. **Новые методы исследования и умягчения воды для охлаждения двигателей. Меламед С. И.**, Изв. Куйбышевск. с.-х. ин-та, 1957, **12**, 167—169

Умягчение воды для тракторов в полевых условиях рекомендуются на сульфоугольных фильтрах, изготовленных в виде цилиндров или воронок, которыми снабжаются тракторы и комбайны. Предлагается определить общую жесткость Н-катионитным методом (по кислотности фильтрата), что возможно только при малой конц-ии Na^+. А. Смирнов

8468. **Об уносе соединений кремния с паром. Дуров С. А., Чен Н. Г.**, Научн. тр. Новочеркасский политехн. ин-та, 1957, 38 (52), 77—80

Изучен унос соединений Si, а также других растворенных в воде солей путем определения (выпариванием) сухого остатка конденсата пара, полученного при атмосферном давлении в специально приспособленном пеномере Торгашева, при напряжении зеркала испарения 100 $кг/м^2$ в час и высоте парового пространства 650 *мм*. Способность солей к гидролизу при кипячении р-ра не характеризует возможности уноса их паром. Введение кол. добавок уменьшает унос. Основным фактором уноса при атмосферном давлении авторы считают подпрыгивающие и транспортируемые паром мельчайшие капельки р-ра. Усиление уноса SiO_2 паром высокого давления можно объяснить понижением гидратации SiO_2 с повышением т-ры и уменьшением прочности и эластичности образуемых кол. SiO_2 поверхностных пленок. А. Мамет

8469. **Влияние настоя осенних листьев на вспениваемость питательных вод. Дуров С. А., Нешин Б. Н.**, Научн. тр. Новочеркасский политехн. ин-та, 1957, 38(52), 153—155

Попадание в воду запруженной р. Крынки листьев во время осеннего листопада вызвало сильное загрязнение воды органич. в-вами и привело к резкому ухудшению эффекта содо-известковой обработки воды и к сильному вспениванию ее в паровозных котлах. Лабор. исследования влияния осенних листьев на вспенивание воды подтвердили эти наблюдения. По степени убывания вспенивания исследованные деревья располагаются в ряд: береза — пирамидальный тополь — дуб — абрикос (численные отношения 940 : 225 : 70 : 1). Для посадки защитных зон вдоль рек рекомендуются абрикос и дуб. А. Мамет

8470. **К вопросу о механизме образования силикатных накипей. Остриков М. С., Глейм В. Г.**, Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 4, 508—516

При наличии стойких глинистых взвесей в питательной воде паровозных котлов в последних образуется плотная силикатная накипь. В связи с этим исследована кинетика образования кремневой к-ты при гидролитич. распаде силикатных взвесей и изучена сорбция SiO_2 на гидроокисях Al и Fe. Установлено, что конц-ия образующейся SiO_2 зависит от продолжительности кипячения и от конц-ии глинистой взвеси. При охлаждении конц-ия SiO_2 в р-ре снижается. Растворение SiO_2 резко интенсифицируется в присутствии щелочей (NaOH, Na_2CO_3). Образование силикатной накипи происходит вследствие коагуляции кол. силикатов и SiO_2 на горячих поверхностях нагрева котла. Выявлена сильная адсорбция SiO_2 из горячего р-ра осадками гидроокисей Fe и (слабее) Al. Сорбция SiO_2 окислами железа, покрывающими стенки котла, способствует образованию силикатной накипи. Добавка $Fe(OH)_3$ подавляет действие стенок котла. А. Мамет

8471. **Карбонат кальция в накипи, получаемой при кипячении воды. Уоллис** (Calcium carbonate in the scale from water. Wallis T. E.), J. Roy. Microscop. Soc., 1957, 76, № 1-2, 1—8 (англ.)

Проведена серия лабор. опытов, иллюстрирующих сложность структуры накипей, образующихся при кипячении природных вод. При кипячении р-ров чистого $Ca(HCO_3)_2$ накипь представляет собой смесь кристаллов различных модификаций $CaCO_3$, соотношение которых подвержено значительным колебаниям. Кристаллич. структура накипи, выделяющейся из природных вод, зависит от конц-ии в них CO_2, т-ры воды и наличия кремневой к-ты, силикатов, хлоридов и сульфатов. Возможно влияние и других примесей, содержащихся в воде (Mg, Fe, следы PO_4^{3-}). А. Мамет

8472. **Пример обработки охлаждающей воды. Холланд, Танзола** (A case history in cooling water treatment. Holland C. J., Tanzola W. A.), Corrosion, 1957, **13**, № 4, 49—54 (англ.)

Оборотная система водяного охлаждения аппаратуры газолинового з-да имеет 5 градирен красного дерева. Расход охлаждающей воды 17 $м^3$*/мин*. Охлаждение на градирнях с 45 до 29°. Для подпитки используется артезианская вода с общей жесткостью 0,12—0,18 *мг-экв/л*, общей щелочностью 8,84—9,72 *мг-экв/л*, 12 *мг/л* SO_4^{2-} и 350—380 *мг/л* Cl^-. Первые 1,5 года кратность упаривания воды в системе поддерживалась ≈ 3, pH 8,8—9,4. Обработка сводилась к хлорированию (0,75 *мг/л* Cl_2). После 1 года работы были обнаружены прогрессирующие признаки разрушения древесины и коррозии металла. Для защиты древесины от разрушения стали поддерживать pH ~7,1—7,4 (добавка конц. H_2SO_4), а для защиты от коррозии — обрабатывать воду смесью хромата и фосфата в весовом соотношении 1 : 2 (степень упаривания 3,5—4,0). Несмотря на дозировку 70 *мг/л* замедлителей коррозии, вследствие наличия отложений (древесные волокна, водоросли) металл под ними продолжал интенсивно корродировать (от 0,3 до 0,7 *мм/год*). Была проведена очистка системы от отложений, после которой при дозировке реагентов 40—60 *мг/л* скорость коррозии снизилась до 0,018—0,043 *мм/год*. Резко улучшилось состояние оборудования и практически прекратилось разрушение деревянных деталей градирен. А. Мамет

8473. **Подготовка воды для нужд бумажной фабрики. Джонс** (Effective treatment purifies water at quality-conscious paper mill. Jones R. N.), Plant, 1957, **15**, № 2, 64—66 (англ.)

Производительность станции ~ 75 000 *м³/сутки*. Исходная вода хлорируется дозами Cl_2 0,5 *мг/л* (окисление Fe и Mn и обеззараживание), коагулируется $Al_2(SO_4)_3$ с добавкой извести и измельченного известняка, проходит осветлители со взвешенным слоем и фильтруется. Конц-ия Fe и Mn снижается с 1,5 до <0,05 *мг/л*; pH поднимается с 4,3 до 9,2. Вода, идущая для питания паровых котлов, подвергается Na-катионированию. М. Лапшин

8474. **Подготовка воды для нужд бумажной фабрики.** **Филлипс** (Pure water for New York and Pennsylvania Co. Phillips Richard L.), Water and Sewage Works, 1957, **104**, № 3, 120—122 (англ.)

См. предыдущий реферат.

8475. **Обзор работ, выполненных в лаборатории в Стивнадже (Англия) по очистке сточных вод.**— (British research on sewagetreatment phenomena.—), Municip. Utilities Mag., 1957, June, 32—36, 48—52 (англ.)

8476. **Обзор по вопросу распространения туберкулезных бактерий со сточными водами. Гринберг, Купка** (Tuberculosis transmission by waste waters — a review. Greenberg Arnold E., Kupka Edward), Sewage and Industr. Wastes, 1957, **29**, № 5, 524—537 (англ.)

8477. **Исправление к статье: Сурьяпракасам «Современное состояние вопроса очистки сточных вод на биофильтрах»** (Corrigenda.—), J. Instn. Engrs (India), 1956, **36**, № 11, Part I, 1905 (англ.)

К РЖХим, 1957, 16515.

8478. **Расчет горизонтальных канализационных отстойников на заданный эффект осветления сточной жидкости. Шифрин С. М.,** Научн. тр. Ленингр. инж.-строит. ин-та, 1957, вып. 25, 14—27

Теоретически выведены ф-лы для расчета эффекта осветления СВ в водоворотной области отстойника (длина которой равна ~3,8 глубины отстойника) и за водоворотной областью. Для облегчения расчетов приведены графики (для отстойников глубиной 1; 1,5 и 2 *м*). П. Кандзас

8479. **Влияние синтетических детергентов на процессы очистки сточных вод. Дегенс, Зе, Коммер** (De invloed van synthetische wasmiddelen op de zuivering van rioolwater. Degens P. N., Zee H. van der, Kommer J. D.), Ingenieur (Nederl.), 1957, **69**, № 17, G.7—G.11 (гол.; рез. англ.)

Устанавливаются факторы, оказывающие вредное влияние на очистку СВ, обычно приписываемое синтетич. детергентам (СД), и рассматриваются мероприятия по его устранению. На процесс первичного отстаивания СВ влияет не органич. часть товарных СД, а содержащиеся в них наполнители (фосфаты). Осаждение может быть улучшено введением коагуляторов. Мерами борьбы со вспениванием СВ в аэротенках могут служить: разбрызгивание воды по поверхности; добавка пеногасителей; повышение конц-ии грубодисперсных примесей. На процесс анаэробного брожения СД не влияют при условии, что осадок не содержит больших кол-в фосфатов. Если СД сами подвергаются биохим. разложению, то присутствие их не влияет на процесс очистки отстоенных СВ. Трудноокисляющиеся СД (с сильно разветвленными С-цепями) могут подавлять биохим. процессы разложения органич. примесей. Это влияние может быть предотвращено путем поддержания более высоких конц-ий O_2 в СВ. М. Лапшин

8480. **Влияние синтетических детергентов на очистку бытовых сточных вод. Опыт эксплуатации и исследования на станции очистки сточных вод в Могдене. Локкетт** (Synthetic detergents in relation to the purification of sewage: experiments and operating experiences at the mogden works. Lockett William T.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1956, № 3, 225—246. Discuss., 247—253 (англ.)

Наибольшее влияние синтетич. детергенты (СД) оказывают на работу аэротенков и в меньшей степени — биофильтров. Ухудшений в работе отстойников и метантенков не наблюдалось. Наиболее распространенные СД Teepol, Tide, Daz и Surf создают наиболее устойчивую пену в аэротенках и уже в малых конц-иях (10 *мг/л*) угнетают процессы биохим. очистки. Со времени применения СД эффект работы станции по статистич. данным снизился на ~20%. Конц-ия NO_3^- в очищ. СВ неуклонно падала и нитрификация почти отсутствовала. Искусств. восстановление процесса нитрификации в опытной секции аэротенков привело к улучшению качества очистки и ликвидации вспенивания. Удаление СД в результате отстаивания СВ незначительно. Также мало снижение (22—31%) конц-ии СД при очистке СВ в аэротенках. В последнее время успешно прошли пробные испытания 2 патентованных препарата по борьбе с пеной, Foamrex W и Shell Antifoam № 1 (Mobil Oil company. Ltd). С. Конобеев

8481. **Влияние синтетических детергентов на очистку сточных вод. Галамек** (Vliv synthetických detergentů na čištění odpadních vod. Halámek F.), Voda, 1957, **36**, № 5, 138—139 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Обзор. М. Л.

8482. **Снижение концентрации аминокислот в бытовых сточных водах при различных методах обработки. Анандесвара-Састри, Субрахманьям, Раджу, Пиллаи** (Extent of removal of amino acids from sewage during treatment by different methods. Anandeswara Sastry C., Subrahmanyam P. V. R., Raju N. V., Pillai S. C.), Current Sci., 1957, **26**, № 2, 53—54 (англ.)

Исследовавшиеся бытовые СВ содержали: цистин, лизин, гистидин, аргинин, серин, глицин, аспарагиновую к-ту, треонин, глутаминовую к-ту, аланин, тирозин, метионин, валин, фенилаланин и лейцин. Содержание свободных аминокислот (I) (*мг* на 1 *г* сухого остатка) 0,36—1,01; общих (II) (после кислотного гидролиза) 65,1—91.3. В процессе очистки СВ наблюдалось снижение конц-ии I и II (в % соответственно): в септиках 40,8 и 46,3; при коагулировании $Al_2(SO_4)_3$ 52,2 и 66,9; после фильтрования через неглазурованный фарфор 62,9 и 62,1; при биофильтровании (в зависимости от характера загрузки) 52,4—95,2 и 40,3 — 93,5; после обработки активным илом ~100 и 100. Большую роль в снижении конц-ии I и II играют *Protozoa*. Активный ил содержал (в *мг* на 1 *г* сухого в-ва): I, 812; II 254,5; осадок из септика: I 1,08; II 40,8. С. Конобеев

8483. **Активность целлюлозо-разлагающих грибов, выделенных из воды, загрязненной сточными водами. Кук, Буш** (Activity of cellulose-decomposing fungi isolated from sewage-polluted water. Cooke Wm. Bridge, Busch Kenneth A.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, **29**, № 2, 210—219 (англ.)

Выделено 9 видов целлюлозо-разлагающих грибов. Активность их испытывалась в искусств. питательной среде (I), натуральной СВ (II), в простерилизованной СВ (III). Плесени вносились порознь и в различной комбинации в виде мицелия или в виде спор. Лучший эффект был получен: при заражении спорами в среде II; при заражении мицелием в средах I и III. Наиболее активными оказались *Trichoderma viride*, *Myrothecium verrucaria*, *Aspergillus fumigatus* и *Penicillium ochro-chloron*. Е. Дианова

8484. **Пруды для стабилизации бытовых сточных вод в Северной и Южной Дакоте (США). Таун, Барч, Дейвис** (Raw sewage stabilization ponds in the Dakotas. Towne W. W., Bartsch A. F., Davis

W. H.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 4, 377—396 (англ.)

Пруды как самый дешевый вид очистных сооружений приобрели широкое распространение в США. Обследование 5 прудов, различных по форме, глубине и конструкции, показало, что снижение БПК$_5$ бытовых СВ в летнее время $\leqslant$98,4%, зимой $\sim$43,6%. Во все сезоны отмечено снижение плотности бактерии *Coli* на 95%. Интенсивность продукции O_2 за счет фотосинтеза уменьшается с увеличением глубины прудов и составляет в солнечный день: на глубине 25 *см* 2,9 *мг/л* O_2 в час; на глубине 60 *см* 0,4 *мг/л* в час; на глубине 95 *см* 0,1 *мг/л*. Общая продукция O_2 за счет фотосинтеза составляет: в полдень 2 *г/м²*, в 19 час.— 28 *мг/м²* поверхности пруда в час. С целью ограничения развития укореняющейся растительности не следует принимать глубину $<$0,9 *м*. С. Конобеев

8485. **Роль водорослей в очистке сточных вод. Осуолд, Готас, Гольюк, Келлен** (Algae in waste treatment. Oswald W. J., Gotaas H. B., Golueke C. G., Kellen W. R.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 4, 437—455. Discuss. 455—457 (англ.)

Теоретически разработан и экспериментально проверен метод расчета параметров прудов для очистки бытовых СВ, основанный на деятельности быстро развивающихся одноклеточных водорослей *Chlorella*, *Scenedesmus* (энергия, необходимая для продуцирования 1 *мг* O_2 3,68 *кал*). Основными критериями расчета выбраны «фактор нагрузки» и «фактор окисления». Фактор нагрузки пропорционален нагрузке (выраженной в БПК$_5$ СВ) на единицу площади пруда: $d'/D = 1000 F\cdot S/W_{O_2}\cdot 3{,}68$, где d' — глубина пруда в *см*; D — время пребывания СВ в сутках; F — эффект превращения водорослями световой энергии в хим., выраженный в долях энергии S солнечного света, проникающего через спокойную поверхность воды, *кал / см² сутки*; W_{O_2} — кол-во O_2, продуцируемого при данном F, *мг / л сутки*. Крит. эффективность фотосинтеза F_c, теоретически необходимая для удовлетворения БПК СВ L_t (*мг / л*), определяется ф-лой: $F_c = 0{,}0037\, L_t d'/SD$. Фактич. эффективность фотосинтеза F может быть вычислена из ур-ния: $F = C_c\cdot h/D\cdot S'$, где C_c — конц-ия водорослей, *мг / л*; h — теплота сгорания водорослей, *кал / мг*; S' — общее кол-во световой энергии, *кал / л сутки*. Отношение F/F_c дает величину «фактора окисления». Оптимальная величина фактора окисления, при которой в пруду поддерживаются аэробные условия, лежит в пределах 1,2—1,8. При $F/F_c < 1{,}2$ наблюдается переход аэробного режима в анаэробный. При $F/F_c > 1{,}8$ создаются условия перенасыщения воды O_2. В мелких прудах в результате пересыщения чрезмерно интенсифицируется развитие водорослей, извлекающих CO_2 из HCO_3^- и вследствие этого повышающих pH СВ до 11, при котором эффект очистки СВ снижается. Для 37° северной широты определены приближенные значения факторов нагрузки и времени пребывания СВ в прудах при условно принятом значении фактора окисления 1,6. Для летних условий макс. значение фактора нагрузки $<$5,2, время пребывания СВ $\sim$3,5 суток. Для зимних условий фактор нагрузки $\leqslant$2,3, время пребывания СВ 5 суток. С. Конобеев

8486. **Опытный вертикальный биофильтр из проволочной сетки. Шульце** (Experimental vertical screen trickling filter. Schulze K. L.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, 29, № 4, 458—467 (англ.)

Биофильтр (Б) состоял из 7 параллельных вертикальных сеточных секций (размер ячеек 12,5 *мм*), покрытых латексом. Размер каждой секции 0,9 × 1,8 *м*, расстояние между ними 50 *мм*. Площадь Б в плане $\sim$0,27 *м²*, объем $\sim$0,5 *м³*. На Б непрерывно подавалась сначала смесь отстоенных бытовых СВ и молочной сыворотки в кол-ве 4,5 *м³/м²* Б в сутки при нагрузке по БПК$_5$ 0,11—1,23 *кг/м³* в сутки. Через 32 суток работы были обнаружены обрастания (толщиной до 16 *мм*), состоявшие из последовательных слоев серобактерий, зооглейных бактерий и грибов. Эффект очистки колебался от 66 до 95%. При напуске на Б одной бытовой СВ при гидравлич. нагрузке 4,5—10 *м³/м²* в сутки и нагрузке по БПК$_5$ 0,03—0,25 *кг/м³* в сутки эффект очистки достигал 90%. Обрастания были более тонкие (1—2 *мм*) и не обнаруживалось ярко выраженных участков заиления, свидетельствовавших об анаэробных условиях. Конструкция выгодно отличается от обычно используемой с загрузкой шлаком, так как позволяет регулировать толщину обрастаний, поддерживая ее $\sim$2—3 *мм*, что необходимо для создания аэробных условий в толще обрастаний. С. Конобеев

8487. **Упрощенная схема биохимической очистки сточных вод. Пасвер** (Eenvoudige afvalwaterzuivering. Pasveer A.), Ingenieur (Nederl.), 1957, 69, № 17, G. 1—G.6 (гол.; рез. англ.)

Предложена следующая схема для мелких населенных пунктов. СВ поступают в земляной бассейн кольцеобразной формы (емкость которого соответствует 3-дневному расходу СВ), где они подвергаются циркуляции и аэрированию при помощи вращающихся щеток. Достигается полная биохим. очистка СВ (с нитрификацией). Ил отделяется обычным способом и собирается в приемнике, в котором выдерживается 2—4 месяца, подвергаясь минерализации, после чего он может быть высушен на дренирующей площадке (не давая запаха). Строительная стоимость сооружения очень низкая. Затрата энергии в $\sim$2 раза меньше, чем при обычных аэрационных процессах очистки. Для обслуживания установки требуется 2—4 чел.-часа в неделю. Потребная площадь 1 *м²* на человека. М. Лапшин

8488. **Очистка бытовых сточных вод путем контакта с осадком в анаэробных условиях. Коултер, Сонэда, Эттингер** (Anaerobic contact process for sewage disposal. Coulter J. B., Soneda S., Ettinger M. B.), Sewage and Industr. Wastes., 1957, 29, № 4, 468—477 (англ.)

Описана вновь предложенная схема очистки СВ от небольших групп индивидуальных домов. СВ поступают снизу в конич. часть контактного резервуара ($\sim$5 *м³*), в которую загружен осадок. В верхней части резервуара находится устройство для сбора газа. Расчетное время пребывания СВ 24 часа. В процессе контакта СВ с осадком происходит хорошее выделение грубодисперсных примесей. Проток СВ через осадок предотвращает накопление в нем летучих к-т и других растворимых в-в. СВ вытекают из верхней части контактного резервуара и направляются в нижнюю часть колонны ($\sim$3 *м³*), заполненной щебнем размером 50—60 *мм* ($\sim$70% от объема колонны). Расчетное время пребывания СВ 2,5 часа. Обработанные СВ вытекают из верхней части колонны. 7-недельные наблюдения за работой установки показали снижение БПК$_5$ на 65% и разложение 85% грубодисперсных примесей. В лабор. условиях процент снижения БПК$_5$ достигал 90%. Изменение конц-ии СВ не влияло на ход процесса. При понижении т-ры до 4° БПК$_5$ очищ. СВ увеличивалось с 10—35 до 40—90 *мг/л*. С. Конобеев

8489. **Станция очистки сточных вод г. Линчберг (Виргиния). Мак-Натт** (Primary plant can be doubled in size and supplemented by secondary units. McNutt R. B., Jr), Wastes Engng, 1957, 28, № 2, 73—75 (англ.)

Приведена схема проекта станции механич. очистки производительностью 44 000 *м³/сутки*, допускающая ее расширение в 2 раза. С. Конобеев

8490. **Строительство станции механической очистки сточных вод в Луизвилле. Спайкер** (Louisville sewage facilities under construction. Spiker La-Rue), Water and Sewage Works, 1957, **104**, № 5, 223—225 (англ.)

8491. **Станция очистки сточных вод в Лутоне (Англия). Эванс** (Ten years operation and development at Luton, sewage treatment works. Evans S. C.), Water and Sewage Works, 1957, **104**, № 5, 214—219 (англ.)

Станция для очистки СВ города, в канализационную сеть которого сбрасываются СВ ряда промышленных предприятий, в том числе газового з-да. Расход СВ за период 1948—1954 гг. 22 500—36 000 *м³/сутки*. В поступающие на станцию СВ подаются часть избыточного активного ила (АИ), осадок из вторичного отстойника и вода от промывки песчаных фильтров и микропроцеживателей. СВ проходят сита, песколовку, ограничитель расхода (при расходе > 72 000 *м³/сутки* избыток СВ направляется в емкость для ливневых вод, из которой они могут выпускаться непосредственно в реку) и последовательно 2 первичных отстойника (1-й радиальный, со временем пребывания СВ 40 мин.; 2-й прямоугольный со временем пребывания СВ 80 мин. при максим. расходе). Далее СВ поступают в аэротенк (время пребывания 5,6 часа; расход воздуха 6,25 *м³* на 1 *м³* СВ; 1/3 аэротенка предназначена для регенерации АИ; нитрификация отсутствует; скорость рециркуляции АИ 13 500 *м³/сутки*). После отделения АИ (2-часовое отстаивание) СВ поступают на биофильтр (объем загрузки 35 000 *м³*, глубина 1,8 *м*), отстаиваются 1 час во вторичном отстойнике и затем 1/3 СВ подвергается микропроцеживанию, остальные фильтруются на песчаных фильтрах (скорость фильтрования 10 *м/час*). Значения БПК по отдельным этапам (в *мг/л*): исходные СВ 300, после вторичного отстойника 9,2, после микропроцеживателей 6,6, после песчаных фильтров 4,0. Осадки из первичных отстойников обрабатываются известью (1,5% CaO на жидкий осадок) и $FeSO_4$ (0,75%), фильтруются и используются для с.-х. надобностей. Избыточный АИ применяется для тех же целей в жидком виде. Несмотря на малый расход воды в реке, куда сбрасываются СВ, средний дефицит O_2 на расстоянии ~3 *км* ниже спуска СВ составляет 34%. М. Лапшин

8492. **Станция очистки сточных вод в Корал-Габлс (Флорида, США). Гиллеспи, Смит** (In Coral Gables, Fla., it's operation health and beauty. Gillespie Wylie, Smith C. Wallace), Water and Sewage Works, 1957, **104**, № 4, 139—144 (англ.)

Вновь построенная станция с пропускной способностью 9500 *м³/сутки*, оборудованная аэротенками, работает в настоящее время с 50%-ной нагрузкой. Очищ. СВ характеризуется следующими показателями (*мг/л*): БПК 5; взвешенные в-ва 6; растворенный O_2 1,3. Очищ. СВ хлорируются дозами Cl_2 (средние) 10,4 *мг/л*; конц-ия остаточного Cl_2 0.7 *мг/л*. М. Лапшин

8493. **Станция очистки сточных вод в Александрии (Виргиния, США). Корбалис** (Toward a cleaner potomac river Alexandria, Va. does its part. Corbalis James J., Jr), Water and Sewage Works, 1957, **104**, № 4, 165—171 (англ.)

Приведена схема вновь выстроенной, оборудованной биофильтрами станции с пропускной способностью 70 000 *м³/сутки*, рассчитанной на снижение 75—80% БПК и удаление 95—98% грубодисперсных примесей СВ. Дана характеристика ее работы за 7 месяцев. С постройкой станции ликвидирован последний крупный сброс неочищ. СВ в р. Потомак. М. Лапшин

8494. **Станция очистки сточных вод в г. Саннивейл (Калифорния). Браун** (Double will be no trouble. Brown Kenneth W.), Amer. City, 1957, **72**, № 5, 118—121 (англ.)

Описана вновь выстроенная станция биохим. очистки городских СВ, позволяющая с миним. затратами удвоить ее мощность (довести до ~60 000 *м³* в сутки) при присоединении к городской канализационной сети СВ, расположенного вблизи консервного з-да. М. Лапшин

8495. **Расширение станции очистки сточных вод в Мариэтта, Джорджия. Брамлетт** (5 sewage treatment plants needed. Bramlett C. W.), Amer. City, 1957, **72**, № 6, 148—150 (англ.)

8496. **Станция очистки сточных вод в Софии (Болгария). Велков, Вучков** (Пречиствателна станция на софийските канални води. Велков Симеон Хр., Вучков Димитър Ст.), Строителство, 1957, **4**, № 3-4, 18—24 (болг.)

8497. **Новая станция перекачки и очистки сточных вод в Оксфорде (Англия)** — (New sewage pumping and purification works at Oxford.—), Surveyor, 1957, **116**, № 3403, 743—746 (англ.)

8498. **Совместная очистка бытовых и промышленных сточных вод. Берд, Джекс** (Combined treatment of industrial and municipal wastes — an industrial viewpoint. Byrd J. F., Gex V. E.), Sewage and Industr. Wastes, 1957, **29**, № 4, 414—421 (англ.)

Рассмотрена экономич. и технич. целесообразность присоединения промышленных СВ к городской канализационной сети и намечены критерии, определяющие его возможность. Указаны мероприятия, осуществляемые промышленным предприятием в случае, когда промышленные СВ не удовлетворяют этим критериям. М. Лапшин

8499. **Обработка сточных вод с высокой активностью. Амфлетт** (Treatment of highly active wastes. Amphlett C. B.), Atomics, 1957, **8**, № 4, 116—120 (англ.)

Описаны 3 технологич. схемы переведения активных примесей СВ в твердую фазу. 1. Ионирование с последующим обжигом. Наиболее дешевыми ионитами являются различные природные алюмосиликаты, в частности глины. Последующий обжиг глин приводит к необратимости процесса ионного обмена. Укрупнение частиц глин возможно при помощи тетраэтилортосиликата. 2. Предварительное кальцинирование с целью удаления из СВ многовалентных ионов (Zr^{4+}, Al^{3+}), мешающих поглощению низковалентных: нейтрализованные СВ выпаривают досуха, остаток прокаливают для перевода $Al(NO_3)_3$ в окись и подвергают пирогидролизу (при ~700°) для перевода ZrF_6^{2-} в ZrO_2; прокаленный остаток обрабатывают водой и все переходящие в р-р ионы фиксируют далее путем ионного обмена. 3. Перевод в стекловидную или керамич. массу путем сплавления сухого остатка от выпаривания нейтрализованных СВ с плавнями, содержащими или не содержащими SiO_2. О. Мартынова

8500. **К вопросу очистки сточных вод флотационных фабрик цветной металлургии от керосина. Доливо-Добровольский В. В., Таранова Е. Т.**, Обогащение руд, 1956, № 6, 23—27

Опыты по очистке СВ от керосина (I) показали, что при начальной конц-ии I 100 *мг/л* и обработке 100 *мг/л* CaO и 380 *мг/л* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ она снижалась до 6,6—6,8 *мг/л*. При начальной конц-ии I 30 *мг/л* — до 3,4 *мг/л*. Последующее фильтрование СВ через песчаный, шлаковый или известняковый фильтр снижает остаточную конц-ию I с 6,6—6,8 *мг/л* до 3,6—4,0 *мг/л*. Проверка метода на СВ молибденовой флотации подтвердила данные лабор. исследований. Взамен $FeSO_4$ могут применяться $Al_2(SO_4)_3$; Na_2S и $CuSO_4$. Л. Милованов

8501. **Биохимический метод очистки крезольных сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. Лухтерова** (Biologiczna metoda oczyszczania rafineryjnych ścieków krezolowych. Luchterowa Anna), Nafta (Polska), 1957, 13, № 3, Biul. Inst. naftowego, 1 (польск.)

Описаны результаты опытов на 2 биофильтрах. 1-й диам. 0,3 *м*, высотой 1,8 *м* с размером зерен шлака 4 *см*. Конц-ия крезола в СВ, поступавших на биофильтр, 50—400 *мг/л*, pH 7,4. Нагрузка СВ 8,5 *л/час*. Биопленка образовалась через 1 месяц. При очистке СВ конц-ия крезола снижалась на 96—99%. 2-й биофильтр диам, 0,6 *м*, высотой 4 *м* с размером зерен кокса ~ 8 *см*. Конц-ия крезола ~ 100—1000 *мг/л*, pH 6,8. Нагрузка СВ 170 *л/час*. Снижение конц-ии крезола без рециркуляции 50—80%; при рециркуляции до ~100%. Низкая т-ра снижает эффективность.

С. Яворовская

8502. **Новый тип жидкостного экстрактора для извлечения фенолов из сточных вод завода по переработке каменноугольной смолы. Грайндрод** (New — type solvent effluent contactor in U. S. phenol recovery plant. Grindrod John), Chem. and Process Engng, 1956, 37, № 11, 399—401 (англ.)

Извлечение фенолов (Ф) из СВ производится в непрерывнодействующем противоточном каскадном экстракторе на 15 тарелок. В качестве р-рителя применяется смесь ароматич. углеводородов со следующей характеристикой: пределы кип. 150—200°; уд. вес. 0,88; т-ра вспышки 38°; коэф. распределения Ф 1,1—2,4, а с добавкой 2% оснований — 5—7. СВ, содержащие Ф, подкисляют H_2SO_4 до pH ~ 7,8, фильтруют от выделившихся смол и подают со скоростью ~ 500 *л/мин* в верхнюю часть экстрактора. В нижнюю часть экстрактора подается р-ритель со скоростью ~ 800 *л/мин*. Остаточная конц-ия Ф в СВ — 0,005—0,006% (исходная 0,6%), которая может быть снижена при повторной экстракции до 0,001—0,0005%.

С. Гордон

8503. **Методы обезвреживания сточных вод цехов гальванических покрытий. Луттер** (Zur Entgiftung galvanischer Abwässer. Lutter E.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1957, 48, № 7, 296—301 (нем.)

8504. **Очистка сточных вод вискозной промышленности. Жабовский, Лерчинский** (Oczyszczanie ścieków z fabrykacji włókien sztucznych przemysłu wiskozowego. Żabowski Józef, Lerczyński Stefan), Gaz, woda, techn. sanit., 1957, 31, № 3, 117—119 (польск.)

Описаны опыты по удалению H_2S и CS_2 из р-ров H_2SO_4 и Na_2SO_4 и щел. СВ от произ-ва вискозы продуванием через них сжатого воздуха. К щел. СВ добавлялись кислые СВ прядильного цеха до pH 2—7. После полного оседания выделившейся целлюлозы определялись pH, БПК$_5$, окисляемость и конц-ия CS_2 и H_2S. После продувания воздуха при pH 7,5 конц-ия H_2S уменьшалась с 2567 до 26,8 *мг/л*, CS_2 — с 7510 до 42 *мг/л*. При pH 2,2 конц-ия H_2S снижалась с 2600 до 3 *мг/л*, CS_2 — с 5270 до 59 *мг/л*. Окисляемость уменьшалась на 80—90%, БПК$_5$ — на 90—95%.

С. Яворовская

8505. **Обследование нескольких установок для отстаивания сточных вод сахарных заводов. Эдлин, Леклер** (Étude sur quelques installations pour la sédimentation des eaux résiduaires de sucreries. Edeline F., Leclerc E.), Bull. Centre belge étude et docum. eaux, 1957, № 36, 135—137 (франц.)

8506. **Загрязненность отработанных минеральных вод бальнеологических курортов и рациональный способ их очистки. Львов, Ласунова,** Уч. зап. Гос. н.-и. бальнеол. ин-та на Кавминводах, 1957, 1(29), 439—447

Минеральные воды, сбрасываемые после использования в ваннах, вызывают зарастание травертином канализационных коллекторов и являются бактериологически загрязненными. Для очистки рекомендуется их аэрирование (удаление CO_2) и отстаивание для удаления образовавшихся осадков. При этом резко снижаются также и бактериальные примеси.

М. Лапшин

8507 П. **Удержание железа в водном растворе. Калер** (Irhon retention in aqueous solution. Kahler Harry Lewis) [W. H. & L. D. Betz]. Пат. США 2744866, 8.05.56

Предлагается способ обработки артезианских вод с жесткостью < 6 *мг-экв/л*, содержащих в значительных конц-иях соли железа. К воде, еще не подвергшейся аэрированию, добавляют 0,2—200 (предпочтительнее 0,2—40) *мг/л* водорастворимых лигниновых, в частности — сульфолигниновых соединений Ca, Mg или Na. Приведены результаты лабор. экспериментов.

А. Мамет

8508 П. **Улучшение процесса обесфеноливания сточных вод биохимическим методом. Белле, Жофре** (Amélioration des procédés de déphénolages biologiques des eaux-résiduaires. Bellet Edgar, Geoffray Cyrille) [Gaz de France (Service National)]. Франц. пат., 1114326, 11.04.56

Предлагается удалять из СВ соединения циана (которые могут присутствовать в конц-иях 0,05—1,2 *г/л* (в пересчете на NH_4CN), осаждая их в виде труднорастворимых комплексных солей. После этого СВ могут очищаться биохимически при конц-иях фенолов 800—1000 *мг/л*. Обесфеноливающая способность установок повышается с увеличением конц-ии фенолов в поступающей СВ. Очищ. СВ может быть использована для разбавления конц. СВ.

Ц. Роговская

8509 П. **Система регенерации для водоумягчительной установки. Хартинг** (Regeneration system for water softening plant. Harting Wesley A.). Пат. США 210—24, 2744868, 8.05.56

Патентуется система баков, эжекторов и коммуникаций для одновременной регенерации ионитов, содержащихся в нескольких аппаратах. Приведены схематич. чертежи системы и описание ее действия.

А. Мамет

См. также: Анализ: Na^+ и K^+ 7567; жесткость 7526; SiO_2 7530; SO_4^{2-} 7623; S^{2-} 7626; ацетон 7669; смола в СВ коксохим. з-дов 9234. Св-ва примесей: взаимодействие $Ca(OH)_2$ с SiO_2 7241; основные фториды Fe 7373. Физ.-хим. основы технологии: скорость поглощения O_2 сульфитом Na 7202. Внутрикотловые процессы: растворимость NaCl, Na_2SO_4, $CaSO_4$ и SiO_2 в водяном паре 7167. Иониты: получение 9870—9873. Коррозия: водопроводных систем 8370; теплосиловых установок 8383. Утилизация и удаление отходов: целлюлозные щелока 10009, 10010. Реагенты: активированный антрацит для очистки СВ 8629. Подготовка воды для производства конденсаторной бумаги 10024

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

8510. **Всемирная организация здравоохранения ведет надзор за вредным действием ядохимикатов на здоровье. Льюис** (WHO looks again at health hazards of pesticides. Lewis Ieuan), Municip. Engng, 1956, 133, № 3495, 1351—1352 (англ.)

8511. **Задачи по вопросам техники безопасности в нефтеперерабатывающей промышленности Польши. Верон** (Nasze zadania w zakresie BHP w przemyśle

rafineryjnym. Weron Henryk), Nafta (Polska), 1957, 13, № 2, 41—42 (польск.)

8512. **Медицина и производство пластмасс. Либер** (Medical aspects of reinforced plastics manufacture. Lieber E. E.), Reinforced Plast., 1957, 1, № 10, 22—24 (англ.)

Дана характеристика применяемых в-в с точки зрения их вредности для здоровья. Особое внимание уделено опасности профессиональных дерматитов: описаны условия их возникновения, клинич. течение, дифференциальная диагностика и меры предупреждения. Н. Кулагина

8513. **Агрессивные растворы. Аллен** (Liquid corrosives. Allen Henry), Fluid Handling, 1956, № 74, 75—76 (англ.)

Общие сведения по технике безопасности при работе с к-тами, щелочами, органич. р-рителями и другими в-вами, применяемыми в гальванотехнике. Е. Зарецкий

8514. **Профессиональное повреждение верхних дыхательных путей при контакте с едкими веществами. Брожек** (Průmyslové poškození horních dýchacích cest při styku s žíravinami. Brožek Bohumil), Českosl. otolaryngol., 1957, 6, № 2, 75—79 (чешск.; рез. русск., англ.)

При обследовании 120 рабочих металлообрабатывающего з-да (72 женщины и 48 мужчин, стаж от 2 месяцев до 7 лет), имеющих контакт с H_2SO_4 (конц-ия 0,01—0,03 *мг/л*), обнаружены: эрозия носовой перегородки у 72% женщин и 50% мужчин; изъязвление у 16% (стаж 2—7 лет); повышенная секреция желез слизистой оболочки носа у 87%; хронич. ринит у 11%; хронич. гипертрофич. ринит у 7%; хронич. фарингит у 21% мужчин и 16% женщин; атрофич. изменения слизистой оболочки у 26% мужчин и 9% женщин. Т. Бржевская

8515. **Отравление кадмием. Кристенсен, Олсон** (Cadmium poisoning. Christensen Frederik C., Olson Ernest C.), Arch. Industr. Health, 1957, 16, № 1, 8—13 (англ.)

Описан случай смертельного отравления дымом окиси Cd. Отмечены кашель, сжимающие боли в груди, одышка. Рентгенологич. картина соответствовала бронхопневмонии. Патоморфологич. изменения заключались в значительном отеке легких с отчетливой метаплазией альвеолярного эпителия, утолщением и отеком межальвеолярных перегородок и стенок бронхов. Приведено 6 микрофотографий. Подчеркнуто, что при отравлении Cd смертельный исход более возможен, чем при отравлении другими металлами. Библ. 16 назв. Н. Кулагина

8516. **Протеинурия при хронической интоксикации кадмием после сравнительно короткого периода воздействия пыли кадмия. Фриберг** (Proteinuria in chronic cadmium poisoning after comparatively short exposure to cadmium dust. Friberg Lars), Arch. Industr. Health, 1957, 16, № 1, 30—31 (англ.)

Описаны 2 случая протеинурии при хронич. отравлении Cd после 5—7 лет воздействия пыли Cd. Один из обследованных последние 3—4 года не соприкасался с Cd, что свидетельствует о возможности возникновения симптомов отравления даже после прекращения воздействия Cd. Н. Кулагина

8517. **Производственная атмосфера и состояние здоровья работников производства перманганата. Пекарек, Понча, Йизера** (Pracovní prostředí a zdravotní stav zaměstnanců při výrobě permanganátu. Pekárek Vladimír, Ponča Eužen, Iizera Zdeněk), Pracovní lékař., 1957, 9, № 2, 104—111 (чешск.; рез. русск., англ.)

На з-де, производящем перманганат, наибольшая конц-ия Mn в атмосфере определена в цехе расфасовки готового продукта (17,84 *γ/л*, 95% частиц < 1 μ). Предельно допустимая конц-ия Mn по чехословацким нормам не установлена. Обследовано 54 рабочих з-да со стажем от 5 месяцев до 36 лет. Пневмония отмечена в 11,1% случаев, бронхит — 16,6%, в 9,6% (стаж > 10 лет) установлены нарушения функции ЦНС, пищеварения и др. При исследовании крови полярографич. методом установлено высокое содержание Mn (45—46 γ %), что не соответствовало незначительным клинич. симптомам. Рекомендуется использовать полярографич. метод определения Mn в крови в качестве экспозиционного теста. Библ. 32 назв. Т. Бржевская

8518. **Ранняя диагностика хронической интоксикации марганцем. Грацианская Л. Н., Великсон И. М., Горн Л. Э.**, Тр. Юбилейн. научн. сессии, посвящ. 30-летней деят-сти Гос. н.-и. ин-та гигиены труда и профзаболеваний. Л., 1957, 158—164

Обосновано деление течения хронич. интоксикации (И) Mn на 3 стадии. При подозрении на И Mn работник должен быть немедленно освобожден от работы с Mn на 1,5—2 месяца. И Mn любой степени является противопоказанием для работы с Mn. На основании клинич. наблюдений для лечения I и II стадий И Mn рекомендуют витамин B_1 (40—50 *мг* внутривенно), фенамин (внутрь по 0,005—0,01 1—2 раза в день с учетом возможности его побочного действия). Т. Б.

8519. **Гигиенические условия труда на заводах по получению белого мышьяка и пути их оздоровления. Эренбург Г. С., Сидяков П. В., Лавриненко К. К., Штритер В. А., Вольфовская Р. Н.**, Тр. Юбилейн. научн. сессии, посвящ. 30-летней деят-сти Гос. н.-и. ин-та гигиены труда и профзаболеваний. Л., 1957, 130—139

Обследовалось 2 з-да по произ-ву белого мышьяка, работающих на арсенопиритных концентратах. В отделениях сушки, обжига и электрофильтров конц-ия мышьяксодержащей пыли в воздухе достигала 1,0—8345,0 *мг/м³*. Величина 80—90% частиц < 1 μ. В отделениях пылеуловительных камер и упаковочном конц-ия пыли достигала 1,3—2224,0 *мг/м³*. При обследовании 100 рабочих определена перфорация носовой перегородки (у 56 человек), гиперкератозы (у 22), полиневрит (у 15), а также гнойничковые заболевания кожи и др., в возникновении которых профессиональный агент играет существенную роль. Рекомендовано: замена десятичных весов на подаче сухого концентрата автоматич. ленточными, пневматич. транспортировка сорового As, механизация транспортировки огарка, установка дополнительного электрофильтра за пылеосадительными камерами, установка местных отсосов у пылящего оборудования, снабжение рабочих защитной одеждой, обувью и бельем, ношение респираторов, устройство душевых, организация дополнительного высококалорийного питания. Т. Бржевская

8520. **Материалы по интоксикации сероуглеродом. Лысина Г. Г.**, Врачебн. дело, 1956, № 12, 1283—1286

Приведены результаты медицинского освидетельствования 400 рабочих вискозного произ-ва, где основной вредностью является CS_2. В 20% случаев выявлены заболевания желудочно-кишечного тракта и изменения печени. В условиях эксперимента воздействие CS_2 в конц-ии 1,3 *мг/л* по 2 часа ежедневно в течение 2—4 месяцев вызвало у кроликов и мышей дистрофич. изменения сердечной мышцы, печени, почек. При конц-ии 3,2 *мг/л* обнаружены катаральная пневмония, осложненная иногда отеком легких, экстра- и интракапиллярный гломерулонефрит, гепатит и некрозы печени. Автор рекомендует при периодич. медицинских осмотрах рабочих, подвергавшихся действию CS_2, тщательно исследовать состояние печени и учитывать РОЭ. Н. Кулагина

8521. **Клинические симптомы и лечение отравления сероуглеродом.** Эрхардт (Objawy kliniczne i leczenie zatruć dwusiarczkiem węgla. Ehrhardt W.), Przem. chem., 1957, 13, № 3, 162—164 (польск.)

Установлено, что хорошие результаты при лечении отравлений CS_2 достигаются внутривенными вливаниями витамина B_1, витамина B_1 в комбинации с вытяжками из коры надпочечников (длительность лечения 3—4 месяца), а также методом температурных шоков. Большое значение имеет диета, богатая углеводами. Работа с CS_2 противопоказана лицам с психич. и нервными заболеваниями, алкоголикам, женщинам. Рекомендуются медицинские осмотры рабочих 2 раза в год, санитарно-просветительная работа, обеспечение рабочих дополнительным питанием, богатым углеводами, организация отдыха на свежем воздухе и др.

Т. Бржевская

8522. **Исследование поглощения и выделения сероуглерода человеческим организмом.** Демус (Badanie nad pochłanianiem i wydalaniem dwusiarczku węgla przez organizm ludzki. Demus H.), Przem. chem., 1957, 13, № 3, 159—162 (польск.)

Установлено, что между содержанием CS_2 в воздухе рабочих помещений и крови рабочих прямой зависимости нет; наибольшая скорость поглощения CS_2 кровью наблюдалась в течение первых 30 мин. При 5-часовом вдыхании воздуха, содержащего CS_2, в организме депонируется ~ 90% поглощенного CS_2, 10% выдыхается как CS_2, 1—2% обнаруживается в крови, 1% — в моче. Считают, что определение CS_2 в моче может явиться вспомогательным средством диагностики отравления CS_2.

Т. Бржевская

8523. **Профессиональные отравления хлоридами фосфора.** Вейхардт (Gewerbliche Vergiftungen durch Phosphorchloride. Weichardt H.), Chemiker-Ztg, 1957, 81, № 13, 421—423 (нем.)

Кратко описаны физ.-хим. свойства и клиника интоксикаций хлоридами фосфора (I) ($POCl_3$, PCl_3, PCl_5), из которых наиболее опасен $POCl_3$. Для предупреждения поражений рекомендуют пользоваться очками из небьющегося стекла с боковой защитой, щитами, противогазами (при содержании в окружающей атмосфере $O_2 < 16$ об. % и большом загрязнении I — изолирующими средствами, при загрязнении <2 об. % — масками с фильтрующей прокладкой В или 89В), одеждой из шерстяного сукна, резиновыми перчатками и фартуком. Рабочих следует обеспечивать чистой водой для обмывания кожи и средствами для промывания глаз в случае попадания I. При малом объеме работ с I в помещении должна быть оборудована общая вентиляция, при большом — дополнительно местные отсосы, обеспечивающие удаление тяжелых паров. Лица с заболеваниями легких к работе с I не допускаются. Рекомендуют периодич. медосмотры и инструктаж рабочих.

К. Никонова

8524. **О сравнительной токсичности в гомологическом ряду сложных эфиров винилового спирта и предельных жирных кислот.** Голубев А. А., Сб. работ токсикол. лабор. Гос. н.-и. ин-та гигиены труда и профзаболеваний, 1957, вып. 6, 82—87

Высказано предположение, что снижение токсичности в ряду винилацетат-винилпропионат-винилбутират связано с убыванием степени гидролиза этих в-в и уменьшением образования при этом ацетальдегида.

Т. Бржевская

8525. **О влиянии винилацетата на центральную нервную систему кроликов.** Бартенев В. Д., Сб. работ токсикол. лабор. Гос. н.-и. ин-та гигиены труда и профзаболеваний, 1957, вып. 6, 63—66

По методу Люблиной на 6 кроликах изучалось влияние малых конц-ий винилацетата (I) на функциональное состояние ЦНС. 40-минутное вдыхание I в конц-ии (в *мг/л*) 0,125 не вызвало выраженных отклонений времени развития рефлекторного мышечного напряжения, 0,25 — понизило возбудимость ЦНС у большинства животных, при 0,5 у 50% животных та же р-ция, но ярче выраженная, у некоторых — повышение возбудимости. Пороговая конц-ия — 0,125—0,25. 37-минутное вдыхание I в конц-ии 0,025 не оказало влияния на условно-рефлекторную деятельность, 0,05 вызвало нарушение дифференцировки, при 0,1 в коре головного мозга возникало фазовое состояние. Пороговая конц-ия по методу условных рефлексов равна 0,025—0,05 *мг/л*.

Т. Бржевская

8526. **Исследование хронического действия винилпропионата.** Голубев А. А., Сб. работ токсикол. лабор. Гос. н.-и. и н-та гигиены труда и профзаболеваний, 1957, вып. 6, 75—82

Установлено, что абс. смертельной конц-ией паров винилпропионата (I) для мышей при 2-часовой экспозиции является 8 *мг/л*. При 2—4 *мг/л* у мышей возникает отек легких; при 0,2 *мг/л* определено нарушение условно-рефлекторной деятельности, при 0,1 *мг/л* — изменение безусловного сгибательного рефлекса кролика. При отравлении парами I (в конц-ии 1 *мг/л* по 6 час. в день в течение 4 месяцев) у мышей отмечены задержка роста, снижение работоспособности, уменьшение потребления кислорода; у кроликов — лейкоцитоз уже в начальном периоде отравления, угнетение ЦНС, уменьшение веса внутренних органов, особенно щитовидной железы и надпочечников, большее содержание в них воды. Для человека пороговая конц-ия паров I — 0,4 *мг/л* при 1 мин. экспозиции. В качестве ориентировочной предельно допустимой конц-ии паров I в воздухе рабочих помещений рекомендуется конц-ия ~0,03 *мг/л*.

Т. Бржевская

8527. **Гигиеническая оценка нового инсектицида хлориндана.** Косова Л. В., Врачебн. дело, 1957, № 5, 515—518

При опрыскивании сахарной свеклы хлоринданом (I) (действующее начало — 2,3,4,5,6,7,8,8 октахлор-4,7, эндометилен, 3а 4,7,7а гексагидроиндран) в воздухе рабочей зоны I был определен в конц-иях 0,0001—0,001 *мг/л*. У рабочих наблюдалось понижение артериального давления, урежение пульса, понижение глазосердечного рефлекса, учащение пульса при ортоклиностатич. пробе. В опытах на животных установлен следующие пороговые величины I (в *мг/л*): при однократном 6-часовом воздействии через дыхательные пути 0,002 (у кошек); при однократном введении в желудок 10 (у кошек); при нанесении на кожу 50 (у кроликов); отравление I вызывало изменения высшей нервной деятельности, морфологич. состава крови, нарушения щелочно-кислотного равновесия. Высказано мнение, что содержание I в зоне дыхания не должно превышать стотысячных долей *мг* в 1 *л* воздуха.

Т. Бржевская

8528. **Гигиена труда при опрыскивании хлопчатника меркаптофосом и октаметилом.** Каган Ю. С., Защита раст. от вредит. и болезней, 1957, № 3, 48—49

При опрыскивании хлопчатника с самолетов и с тракторов меркаптофосом (I) и октаметилом (II) в воздухе рабочей зоны I был обнаружен на рабочих местах в конц-иях 0,00003—0,0005 *мг/л*; II — 0,0001—0,001 *мг/л*. Рекомендуются: санитарно-просветительная работа и инструктаж работников, медико-профессиональный отбор (работа с I и II противопоказана подросткам, беременным и кормящим женщинам), обеспечение рабочих спецодеждой и респираторами, сокращение рабочего дня до 4 час., определение активности холинэстеразы крови у рабочих 1 раз в 3—4 дня и др.

Т. Бржевская

8529. Материалы по токсикологии бутилового эфира метакриловой кислоты. Данишевский С. Л., Сб. работ токсикол. лабор. Гос. н.-и. ин-та гигиены труда и профзаболеваний, 1957, вып. 6, 87—91

Для белых мышей, подвергавшихся 2-часовой затравке бутилметакрилатом (I), абс. наркотич. и абс. смертельная конц-ия 45, средняя наркотич. 38,7, миним. смертельная 26,1, пороговая конц-ия для бокового положения 27; минимально действующая конц-ия (по методу Люблиной) 0,5 (конц-ии указаны в *мг/л*). Установлено, что I обладает небольшим раздражающим действием (увлажнение глаз). Т. Бржевская

8530. Условия труда и заболеваемость рабочих апатито-нефелинового рудника. Корниц А. И., Тр. Юбилейн. научн. сессии, посвящ. 30-летней деят-сти Гос. н.-и. ин-та гигиены труда и профзаболеваний. Л., 1957, 242—248

Показано, что рабочие апатито-нефелинового рудника подвергаются воздействию пыли (конц-ия 1236,8 *мг/м³*, 8666 частиц на 1 *см³*, до 247 825 частиц на 1 *см³* при ультрамикроскопии, 99% частиц $\leqslant 5\ \mu$); низкой т-ры и высокой влажности воздуха; вибрации при работе с пневматич. инструментами; взрывных газов (через 2 часа после взрыва конц-ия окислов азота 0,019 *мг/л*). При обследовании 543 рабочих пневмокониоз отмечен у 17,6%. В среднем 1-я стадия заболевания начиналась через 9 лет 2 месяца, у бурильщиков — через 8 лет 4 месяца. У этих больных наблюдались также изменения со стороны сердечно-сосудистой системы (гипотония и нарушение капиллярного кровообращения), нарушения функции печени, расстройства ЦНС (дистония). Предложены меры для обеспыливания воздуха. Необходимо обеспечение рабочих мягкими рукавицами для защиты от вибрации при работе с пневматич. инструментами, проведение периодич. медицинских осмотров 1 раз в год. Т. Бржевская

8531. Медицинское законодательство по силикозу. Геррейру (A perícia médico-legal nos casos de silicose. Guerreiro Luís), Imprensa med., 1956, 20, № 3, 128—150 (порт.)

Указано, что при начальной стадии заболевания силикозом (явления бронхита) больной переводится на более благоприятную работу на том же предприятии, при промежуточной стадии (одышка, цианоз) — на другое предприятие, при конечной стадии силикоза больного признают нетрудоспособным. Для диагностики силикоза рекомендуют применять наряду с клинич. методами рентгеноскопич. исследование грудной клетки и спирометрию. Для определения трудоспособности больного силикозом предлагается таблица Кара. В нее вносится кол-во (в *л*) воздуха, проходящего через легкие пациента в 1 мин. при усиленной физической работе, кол-во затраченной при этом энергии (в *вт*). В соответствии с этими данными определяется трудоспособность в %. Приводится таблица рентгеноскопич. классификации силикоза. И. Крауз

8532. Промышленная гигиена. Удаление запахов на производстве.— (Higiene industrial. Eliminação de odores na indústria.—), Rev. mens. inds brasileiras, 1955, 23, № 264, 102—105 (порт.)

Одним из способов устранения дурных запахов на произ-ве является окисление пахучих в-в (ПВ). Окисление производится озоном, получаемым при помощи электрич. разрядов или при облучении воздуха УФ-лучами. Струя обогащенного озоном воздуха рассеивается в пространстве, где содержится ПВ. Для очистки воздуха от запахов применяется также адсорбция ПВ различными адсорбентами (активированный уголь, силикагель и др.). Приведено описание поглотительной батареи. И. Крауз

8533. Защита от пожаров в химической промышленности. Основные принципы. Смит (Fire protection in the chemical industry. Basic principles. Smith N. C. Strother), Manufact. Chemist, 1957, 28, № 3, 109—113 (англ.)

Описаны основные мероприятия по предотвращению пожаров (хранение огнеопасных материалов в изолированных помещениях, заземление оборудования, применение для строительства зданий огнестойких материалов, наличие автоматич. огнетушителей и противопожарной сигнализации и пр.). М. Ф.

8534. Противопожарные мероприятия на нефтеперерабатывающем заводе. Бедфорд (Fire precautions in the refinery. Bedford H. E.), Petroleum, 1957, 20, № 6, 205—206, 220 (англ.)

Рассматриваются основные мероприятия, в особенности современное оборудование для пенотушения. А. Равикович

8535. Переброс пожара излучением. Ли Тьем Цоань (Brandoverslag door straling. Lie Tiam Tjoan), Polytechn. tijdschr., 1957, B12, № 11-12, 208—214 (гол.)

Определялась вероятность загорания сооружений за счет распространения нагретой поверхностью горящего объекта лучистой энергии. Для определения крит. интенсивности излучения J_k, т. е. миним. кол-ва тепла, способного вызвать загорание, предложена ф-ла: $J_k = \phi\ P/100 \cdot 1{,}37 \cdot 10$ exp (—12). Техр. 4, где ϕ — фактор формы, являющийся функцией отношений кол-в тепла F_1/F_2 в *кал/сек*, проходящего через единицу площади двух поверхностей (горящей и нагреваемой); P — поверхность горящего объекта — излучающая тепло; T — т-ра горящего объекта в °К. J_k для досок из мягких пород древесины 0,6, для текстильных материалов 0,85—1,0 *кал/см²* в 1 сек. К. Герцфельд

8536. Пожарная опасность производства хлорина. Алексеев М., Пожарное дело, 1957, № 5, 6—8

В числе мероприятий по уменьшению пожарной опасности рекомендуется: 1) устройство спец. загрузочного приспособления; 2) устройство местных отсосов в местах возможного скопления паров ацетона (загрузка аппарата смолой, фильтр-прессы); 3) применение машин мокрого прядения. Отмечается, что произ-во хлоринового волокна по степени пожароопасности относится к категории А и должно размещаться в зданиях не ниже II степени огнестойкости. И. Лекае

8537. Сырье для получения пенообразующих препаратов. Грынчель (Krajowe środki do wytwarzania piany chemicznej. Grynczel Zbigniew), Przegl. pożarn., 1956, 35, № 3, 17—19 (польск.)

Приведено описание произ-ва и применения пенообразующих препаратов (ПП) для получения хим. пены, напр. продукта нитрования абиетиновой к-ты. Сапонинсодержащие ПП выделяют из каштанов и гороха извлечением водой при добавлении антисептика (фенол). С. Яворовская

8538. Хранение, транспортировка и использование сжатых газов. Нири (Storage handling and use of compressed gases. Neary R. M.), Paint. Ind. Mag., 1957, 72, № 2, 30—31, 62—63 (англ.)

Приводится обзор несчастных случаев, происшедших в результате неправильного обращения с баллонами со сжатыми газами или неисправности приспособлений для наполнения и эксплуатации баллонов. Рекомендованы меры безопасного обращения с баллонами при их хранении, транспортировке и эксплуатации. И. Лекае

8539. Безопасность при эксплуатации заводов по производству кислорода. Карват (Oxygen plant

safety. Karwat E.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 4, 188—189 (англ.)

Вопросам безопасности при эксплуатации кислородных з-дов уделяется повышенное внимание, что объясняется возможностью возникновения взрывов при наличии некоторых примесей в жидком кислороде (ЖК). Наибольшую опасность представляет попадание с воздухом C_2H_2, дающего взрывчатые соединения с ЖК (даже разб. р-ры C_2H_2 в кислороде представляют значительную опасность). Опасным является также присутствие C_4H_8, C_3H_8 и C_4H_{10}, так как они взрываются в присутствии ЖК. Из окислов N_2 взрывает только NO (при достижении стехиометрич. соотношения его с ЖК). Для предотвращения взрывов применяется адсорбция углеводородов из воздуха с помощью силикагеля или же удаление углеводородов каталитич. сжиганием их. И. Лекае

8540. **Безопасность цикличной работы современных установок для разделения воздуха. Керри** (Safety aspects of modern air separation plant cycles. Kerry F. G.), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 4, 181—184 (англ.)

Анализируются причины сравнительно часто встречающихся взрывов на установках для разделения воздуха с целью получения кислорода, азота и Ar. Рассматриваются стандартная схема разделения воздуха при низком, среднем и высоком давлениях и схема с двойным циклом. Причиной взрывов служит накопление загрязнений (в основном C_2H_2) выше пределов растворимости их в кислороде или азоте в главном конденсаторе или испарителе. Приведены графики растворимости C_2H_2 в жидких кислороде и азоте и емкости силикагелевого фильтра для удаления C_2H_2. Даны рекомендации по проектированию установок для разделения воздуха, при эксплуатации которых исключаются взрывы. Ю. Скорецкий

8541. **Установка мощных вентиляторов. Бенедиту-Силва** (Instalação de ventilação forçada. Benedito Silva Remi), Engenharia, 1956, 14, № 159, 256—263 (порт.)

Для определения необходимого кол-ва притока свежего воздуха на промышленном предприятии предлагается ф-ла: $v = q/C$ *м³/час*, где v — кол-во (*м³/час*) свежего воздуха; q — кол-во (*м³/час*) в-ва, загрязняющего воздух; C — максимально допустимая конц-ия его в *м³/м³*. Приведена методика расчета мощных приточных и вытяжных вентиляторов. И. Крауз

8542. **Вентиляционное оборудование ванн гальванических цехов. Арндт** (Plating room tank ventilation equipment. Arndt Fred W.), Techn. Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1956, 70—77 (англ.)

Рассматривается система вытяжной вентиляции в гальванич. цехах, обеспечивающая необходимую скорость вытяжки. З. Соловьева

8543. **Состояние проблемы очистки от окислов азота промышленных выбросов в атмосферу. Глебова Л. Ф.,** Гигиена и санитария, 1957, № 5, 93—95

Сообщение о состоявшемся в Москве в октябре 1956 г. II научно-техническом совещании по вопросам очистки промышленных выбросов, содержащих окислы азота. Т. Бржевская

8544 К. **Определение токсических веществ в воздухе. Страутс** (Determination of toxic substances in air; a manual of I. C. I. practice. Eds. Strouts Charles Richard Noel et al Heffer, 1956, XXVII, 226 pp., 35 sh.) (англ.)

8545 К. **Изучение действия оборудования для обезжиривания растворами три- и перхлорированных производных этилена. Их установка, гигиена и безопасность. Мьель** (Essai d'une technologie des machines de dégraissage aux solvants chlorés derivés de l'ethylène Tri-Per, leur installation, hygiene, sécurité. Miel Gaston, Paris, A. C. V. 1955, 117 p., ill., 950 fr.) (франц.)

8546 П. **Покровный слой краски, поглощающий рентгеновские лучи. Нисигаки, Исихара** (X線防禦塗料. 西垣茂I石原二郎), [西川久治, Нисикава Кюдзи]. Японск. пат. 8284, 16.11.55

Для получения покровного слоя краски с высоким коэф. поглощения им рентгеновских лучей (РЛ) (> 50%) в состав краски вводят Pb, Bi, Hg или их соединения. Такие краски препятствуют вредному воздействию РЛ на организм. Примерный состав краски (в *кг*): 100 эмульсии связующего материала (винилацетата) смешивают с 100 PbO, 30 Bi_2O_3 и 20 HgS. Полученной массой покрывают стенки, перегородки, утварь и другие объекты, которые следует предохранить от прохождения через них РЛ; когда входящая в состав массы вода испарится, получают покровный слой краски, обладающий высоким коэф. поглощения РЛ. М. Гусев

8547 П. **Огнезащитное средство** (Flammebeskyttelsesmiddel) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Норв. пат. 84923, 31.01.55

Патентуется огнезащитное средство для пропитки древесины, состоящее из солей фосфорной к-ты и азотистого соединения. Пример. К водн. суспензии древесных волокон добавляют тонкоизмельченный метафосфат (I) продукта конденсации HCOH (II) с $NH_2C(:NH) \cdot NHCN$ (III). Из полученной смеси отливают плиты и прессуют их при 150°. Получение I: 84 ч. II и 160 ч. 30%-ного III нагревают до 90° и в прозрачный р-р в течение 30 мин. вводят 47 ч. конц. HCl (к-та). Смесь через 10 мин. охлаждают до комнатной т-ры (не давая ей нагреться > 100°) и осаждают 58 ч. HPO_3 в 200 ч. воды; выход I — 150 ч. Добавлением NH_4OH до pH 2,5 выход I увеличивают до 170 ч. Заменяя HPO_3 на 89 ч. $H_4P_2O_7$ в 200 ч. CH_3OH, получают пирофосфат с выходом 185 ч. Полученные плиты трудно возгораются, а содержащие двойное или тройное кол-во I — не возгораются вовсе. К. Герцфельд

8548 П. **Огнегасительная смесь, распыляемая в форме аэрозоля. Икэтани** (噴霧質性消火剤. 池谷大正), 東洋エアロゾイル工業株式會社, Тоё аэродзоиру когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4600, 5.07.55

С целью подачи к месту пожара в форме аэрозолей таких огнегасительных средств, как CCl_4, $C_2H_2Cl_4$, C_2HCl_3, CH_3Br и др., к последним добавляют не реагирующие с ними и невоспламеняющиеся сжиженные газы: CCl_2F_2, $C_2H_2Cl_2F_2$, $C_2Cl_2F_4$, CH_3ClF_2 и др. Смесь находится под давлением в баллоне и при открывании последнего распыляется в виде аэрозоля. Примеры смесей (в %): CCl_4 70, CCl_2F_2 30, C_2HCl_3 50, $CH_2Cl_2F_2$ 30, CCl_2F_4 20. М. Гусев

8549 П. **Определение двуокиси серы. Мак-Коннахи** (Detection of sulfur dioxide. McConnaughey Paul W.) [Mine Safety Appliances Co.]. Пат. США 2736638, 28.02.56

Патентуется хроматографич. метод колич. определения SO_2 в воздухе или в газах в очень низких конц-ях. Силикагель или другой адсорбент пропитывается разб. р-ром J, Br или HNO_3 (окислители), содержащим незначительные кол-ва тетраметилдиаминодифенилметана, который в присутствии SO_2 дает голубое окрашивание. Чувствительность метода 0,1 *мл/м³* при скорости прохождения воздуха 50 *мл/мин* в течение 10 мин. через трубку диам. 2,2 *мм*, длиной 5,08 *см*. Г. Заева

8550 П. **Предупреждение взрыва при пользовании сжатым ацетиленом. Каэрияма, Киносита** (壓縮アセチレンガス使用時に於ける爆發防止法. 歸山亮, 木下秀男), Японск. пат. 6107, 31.08.55

Для предупреждения взрывного разложения сжатого C_2H_2 к последнему перед его сжатием добавляют в форме аэрозоля с размером частиц 10—100 μμ р-рители (CH_3OH, CH_3COCH_3). C_2H_2 после введения аэрозоля может сжиматься при 10—35° до 34—60 *атм* без опасности разложения. М. Гусев

8551 П. **Предупреждение распространения взрыва хлороводородной смеси. Ямамото, Фукусима, Футиками** (水素及び鹽素を含む爆發性混合ガスの爆發防止法. 山本外男, 福島登司男, 淵上泰輔) [旭化成工業株式會社, Асахи Касэй Когё Кабусики Кайся]. Японск. пат. 5066, 23.07.55

Описан гидравлич. затвор, предупреждающий распространение обратного удара в трубопроводе при взрыве в последнем смеси Cl_2 и H_2, используемой для каталитич. получения HCl. М. Гусев

См. также: Токсикология ртутных красителей 4065. Карманный индикатор на сероводород 8387. Возможность отравления человека пестицидами 9115. Высокопрочный бетон для экранирования атомных реакторов 8844. Определение свинца в воздухе и биологич. средах 7594. Пыль и ее улавливание 8232. Производство невоспламеняющегося строительного материала 8868

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 2)

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев*

8552. **Химия и мирное использование атомной энергии. Либби** (Chemistry and the peaceful uses of the atom. Libby Willard F.), Chem. and Engng. News, 1957, 35, № 18, 14—17 (англ.)

Рассмотрены хим. вопросы ядерной техники. В. Левин

8553. **Атомная энергия во Франции. Дебьесс** (La France et l'énergie atomique. Debiesse Jean), Experientia, 1956, Suppl. 5, 157—161 (франц.)

Описаны работы: в области конструирования новых реакторов, произ-ва тяжелой воды, графита, Be и BeO и металлич. Ca. Рассмотрено участие Франции в работах, производимых в других странах, и отмечены выполняемые Францией поставки и исследования, осуществляемые на принципах кооперирования. Т. Леви

8554. **Местные работы в области атомной энергии. Каффел** (Atoms — here. Cuffel Bob), Iowa Engr, 1957, 57, № 5, 26—28 (англ.)

Популярное описание исследований в области ядерной энергии в Эймской лаборатории в США. В. Левин

8555. **Химическая обработка бедных урановых руд. Сарториус** (Traitement chimique des minerais d'uranium à faible teneur. Sartorius Robert), Energie nucl., 1957, 1, № 1, 3—10 (франц.)

Обзор. Эффективность переработки U-руд в зависимости от содержания в них U. Характеристика U-руд, методов их разложения, фильтрации; способы осаждения соединений U, ионообменные и экстракционные способы концентрирования U. Трудности, связанные с фильтрацией и декантацией при переработке бедных руд. Проблема использования руд, содержащих $< 0{,}05\%$ U. Л. Херсонская

8556. **Химия производства окиси урана. Атмор** (The chemistry of uranium oxide production. Atmore M. G.), S. Afric. Industr. Chemist, 1956, 10, № 11, 291—294 (англ.)

Обзор. Различные способы выделения U из р-ров, получаемых при выщелачивании руд H_2SO_4 с окислителем — MnO_2. Дан химизм процессов непосредственного осаждения U нейтр-цией р-ра, фосфатного и арсенатного осаждения, осаждения с помощью H_2O_2 и селективного осаждения примесей карбонатами. Описаны преимущества и недостатки этих способов, а также получение U_3O_8 и UO_3. Библ. 30 назв. Л. Херсонская

8557. **Получение уранового порошка высокой чистоты. Беллами, Баддери** (Production of high purity uranium powder. Bellamy R. G., Buddery J. H.), Nucl. Power, 1957, 2, № 13, 175—179 (англ.; рез. франц., нем., исп., русск.)

Описан метод получения порошкообразного непирофорного U высокой чистоты для порошковой металлургии с частицами, близкими по форме к сферическим. Для этого UO_2 нагревают в «бомбе» с металлич. Ca в атмосфере Ar. Охлажд. плав дробят и выщелачивают разб. HNO_3 или CH_3COOH для удаления CaO и избытка Ca. Порошок промывают HNO_3 и водой, затем сушат в вакууме. Метод проверен на партиях урана до 20 *кг*; получены опытные партии U^{233} по 15, 200 и 350 *г*. Приведены: схема процесса, описание методики и аппаратуры. В. Левин

8558. **Расщепляющиеся элементы в ядерных реакторах. Барендрегт** (Splijtstofelementen in kernreactoren. Barendregt T. J.), Chem. weekbl., 1957, 53, № 27, 357—368 (гол.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 52 назв. К. Герцфельд

8559. **Продукты расщепления. Плас** (De splijtingsprodukten. Plas Th. van der), Chem. weekbl., 1957, 53, № 25, 326—335; № 26, 338—343 (гол.)

Обзор продуктов расщепления U, их использования, обработки и удаления. Библ. 25 назв. К. Герцфельд

8560. **Важное значение регенерации отработанного горючего при производстве атомной энергии. Котс** (In nuclear power production recovery of spent fuel is important. Coats H. B.), Industr. Wastes, 1957, 2, № 2, 49—51 (англ.)

На процессе переработки облученного ядерного горючего отражаются природа применяемого горючего и тип топливных элементов (рассматривается только горючее гетерог. реакторов). Единственный проверенный метод — растворение горючего в к-те с последующим разделением экстракцией р-рителями. Стоимость регенерации можно снизить унификацией топливных элементов, увеличением числа реакторов, обслуживаемых хим. з-дом и переработкой всего облученного горючего на централизованном з-де. В. Левин

8561. **Завод первичного разделения в Уиндскэйле. Дейви** (Primary separation plant at the Wildscale Works. Davey H. G.), Nuclear Power, 1956, 1, № 2, 53—61 (англ.; рез. франц., нем., исп., русск.)

Описан з-д хим. переработки облученного U, обслуживающий два реактора, работающих на естественном U, в Уиндскэйле. Весь процесс осуществляется непрерывным способом. U растворяют в HNO_3, р-р корректируют и направляют в экстракционную установку. Pu^{4+} вместе с U экстрагируют дибутилкарбитолом, причем происходит отделение продуктов деления. Затем Pu восстанавливают до Pu^{3+} и переводят в водн. р-р. U также реэкстрагируют из органич. фазы и, как и Pu, направляют на дополнительную очистку. Продукты деления концентрируют упариванием и направ-

...ают на постоянное хранение. На з-де не применяются вентили, насосы и другие сальниковые агрегаты. Передача жидкостей осуществляется силой тяжести и эжекцией. Описаны особенности конструкций аппаратуры, методы контроля производственного процесса и техника безопасности. См. также РЖХим, 1957, 38181.
В. Левин

8562. **О возможности постройки в настоящее время опытного ядерного реактора, дающего газы с температурой 1360°. Рицман** («Nuclear test reactor giving 2,500° F. gases can be built toray. Ritzmann), Chem. Engng Progr., 1957, 53, № 2, 98, 100 (англ.)

Обзор. Экономич. расчеты и предварительные опыты по подбору соответствующих материалов и конструированию системы ядерного реактора, обеспечивающего получение пара с т-рой порядка 1400°. Пар может быть использован для газификации угля с последующей прямой гидрогенизацией продуктов р-ции.
Л. Херсонская

8563. **Проблемы физико-химического контроля для атомных реакторов, в частности, измерение электропроводности, pH, и анализ газов. Блок** (Physikalisch-chemische Überwachungsprobleme an Atomreaktoren, insbesondere Leitfähigkeitsmessung, pH-Messung und Gasanalysen. Block Stefan), Atomkern-Energie, 1957, 2, № 1, 18—25 (нем.)

Рассмотрены вопросы контроля физ.-хим. свойств и хим. состава охлаждающих агентов и замедлителей (H_2O, D_2O, CO_2) ядерных реакторов.
В. Левин

8564. **Производство радиоизотопов для использования их в промышленности. Шимон, Востровский** (Příprava radioisotopů pro průmyslovou potřebu. Simon Vostrovský J.), Techn. práca, 1957, 9, № 2, 83—88 (чешск.)

Приведены общие сведения о радиоактивных изотопах, их произ-ве, о ядерных р-циях, обусловленных действием заряженных частиц и действием нейтронов. Даны таблицы: активации элементов циклотроном; наибор. источников нейтронов; важнейших β-радиоизотопов, производимых в реакторах; важнейших γ-радиоизотопов, производимых в реакторах, а также примеров наиболее часто применяемых радиоактивных изотопов.
И. Елинек

8565. **Применение изотопов в промышленности. I. Расширение использования изотопов в промышленности. Куда. II. Свойства радиоактивных излучений. Ватанабэ. III. Измерение радиоактивного излучения. Ватанабэ, Экомото. IV. Радиационная химия низкомолекулярных соединений. Мацуда** (アイソトープの工業利用. I. 發展するラジオアイソトープの工業利用. 久田大郎. 2. 放射線の性質. 渡邊鎭. 3放射線の測定. 渡邊鎭, 榎本茂正. 4. 低分子放射線化學. 松田龍夫), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 2, 53—56, 56—62; № 3, 49—60; № 4, 49—60; № 5, 51—61 (японск.)

8566. **Бор — элемент будущего. Смитс** (Borium — element in opkomst. Smits E. C.), Bedrijf en techn., 1957, 12, № 281, 420—421 (гол.)

Обзор. Новые области применения карбидов и нитридов В и радиоактивного B^{10}.
К. Герцфельд

8567. **Обогащение низкосортного Трайвандрамского графита из Аттипры. Матхур, Нараянан** (Beneficiation of low grade graphite from Attipra, Trivandrum. Mathur G. P., Narayanan P. I. A.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, A16, № 1, 38—41 (англ.)

Опыты по обогащению образцов графитовых Трайвандрамских руд, содержащих (в %) 59,84 С, 35,47 золы, 4,52 летучих и 0,17 H_2O, показали, что флотация с последующими двумя перечистками первичного концентрата позволяет получать конечный материал с содержанием 92,34% С, 6,0% золы, 1,66% летучих и H_2O. Извлечение С 88%. Обогащение первичного флотконцентрата на концентрационных столах дает более богатый концентрат (93,29% С, 4,95% золы, 1,76% летучих и H_2O); фракция + 80 меш, составляющая $^2/_3$ от веса всего конечного продукта, содержит только 3% золы. Извлечение С составляет 85%. При прямом обогащении руд на столах концентрат (хвосты со столов) содержит 89,28% С и 8,84% золы при 79,3%-ном извлечении С. Установлено, что применение более грубого помола руд обеспечивает при первичной флотации получение более качеств. концентрата. Испытания различных модификаторов показали, что наилучшим осадителем для породы служит Na_2SiO_3 (расход ~1,6 *кг/т*). Хорошим коллектором является смесь дизельного масла и соснового масла.
Л. Херсонская

8568. **Атомная промышленность и водное хозяйство. Науман** (Kernspaltungsindustrie und Wasserwirtschaft. Naumann E.), Chemiker-Ztg. 1956, 80, № 1, 2—7 (нем.)

8569. **Радиолитическое поведение воды в ядерном реакторе. Робертсон** (The radiolytic behaviour of water in a nuclear reactor. Robertson R. F. S.), Progr. Nuclear Energy, 1956, Ser. 4, I, 265—280 (англ.)

Обзор. Эксперим. работы за последние 10 лет по поведению H_2O и D_2O, подвергающихся различным видам ионизирующих излучений. Приведены таблицы, отражающие подробности поведения различных реакторов, в которых вода используется в качестве замедлителя или охладителя.
В. Лукинская

8570 К. **Применение радиоактивных изотопов. Материалы конференции технического общества им. Н. Коперника (16—17 июня 1955 г.). Гурвиц** (Zastosowanie izotopów promieniotwórczych. Materiały Konferencji problemowej PTP im. N. Kopernika, 16 i 17 VI 1955. Red. Hurwic Józef. Warszawa, Państw. Wydawn. Nauk., 1956, 163 s., il., 10.50 zł.) (польск.)

8571 К. **Ядерные реакторы для исследовательских работ. Ред. Бек** (Nuclear reactors for research, Ed. Beck Clifford K. Princeton, N. J., Van Nostrand, 1957, 289 pp., ill., 8.50 doll.) (англ.)

8572 П. **Получение тяжелой воды. Колс, Аплтон** (Production of heavy water. Coles H. S., Appleton E. V.) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 726532, 23.03.55

Предложен способ получения тяжелой воды (В) или В, обогащенной тяжелой В, путем многостадийного электролиза с реконверсией в В выделяющегося водорода. Образующийся в одной из электролитич. ячеек (ЭЯ) водород вводят в реакционную камеру, где он реагирует с O_2 на платиновом катализаторе при т-ре ниже оптимальной т-ры р-ции. Через камеру проходит циркулирующий поток охлаждаемого в наружном холодильнике водяного пара, обеспечивающего охлаждение смеси, необходимое для осуществления прямой р-ции $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$. Часть водяного пара, равная кол-ву образовавшейся при р-ции В, вводится после конденсации в ЭЯ, предшествующую той, из которой был отобран водород. Отбор водорода может одновременно осуществляться из нескольких следующих друг за другом ЭЯ с возвратом образовавшейся в каждом цикле В в ЭЯ, предшествующую той, из которой водород отбирался.
Л. Херсонская

См. также: Горючее в реакторах 8708. Огнеупорные материалы для атомной энергии 8715. Бетон для экранирования атомных реакторов 8844

ЭЛЕМЕНТЫ. ОКИСЛЫ. МИНЕРАЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ, СОЛИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

Серная кислота, сера и ее соединения

8573. Извлечение серы из серных руд Ко-и-Султана. Ахмад, Улла (Extraction of sulphur from Koh-i-Sultan sulphur ores. Ahmad Igbal, Ullah Karim), Pakistan J. Scient. Res., 1956, 8, № 3, 108—112 (англ.)

Разработан способ извлечения S из руды, добываемой в районе, необеспеченном водой. Лучший выход (> 95%) получили при следующих условиях: 40 *г* руды, содержащей 47% S и измельченной до размера < 0,55 *мм*, нагревали с 50 *мл* 55%-ного р-ра $CaCl_2$ при слабом перемешивании. В начале плавления S добавляли 1 *мл* керосина (для облегчения отделения S от породы и образования больших капель S), массу нагревали еще 8—10 мин. до 128—132°, а затем быстро охлаждали смесь в холодной воде. Р-р декантировали, а шарики S отделяли от породы просеиванием и промывкой. Чистота S 98—99%. Р-р можно сконцентрировать и использовать вновь. Библ. 12 назв.

Г. Рабинович

8574. Флотационное отделение серы от известняка. Контини (Flottazione dello zolfo e calcaroni. Contini Ernesto), Ind. mineraria, 1956, 7, № 10, 689—692 (итал.)

8575. Получение высококонцентрированного сернистого газа. Малин К. М., Отвагина М. И., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 2, 270

Приведены результаты исследования кинетики окисления флотационного колчедана огарком по р-ции $FeS_2 + 16\ Fe_2O_3 \rightarrow 11Fe_3O_4 + 2SO_2 - 107{,}6$ *ккал* в псевдоожиженном слое, создаваемом N_2, при 700—900°. Константа скорости р-ции (1-го порядка) изменяется по ур-нию $K = K_0^{-E/RT}$. За 3 сек. окисляется ~90% S. Регенерация Fe_3O_4 в другом аппарате по ур-нию: $11Fe_3O_4 + 2{,}75O_2 \rightarrow 16{,}5Fe_2O_3 + 305{,}25$ *ккал* заканчивается в течение 1—2 сек. На установке производительностью 0,3 *т/сутки* колчедана получена 75—85%-ная SO_2, достигнута интенсивность 2,5—3 *т/м² сутки* колчедана и использование S до 98% практически без потерь S в виде слабого газа.

Г. Рабинович

8576. Австралийский завод серной кислоты производительностью 300 *т/сутки* моногидрата.— (Australia's unique sulphuric acid plant 300 tons of 100% acid a day.—), Chem. Age, 1957, 78, № 1984, 99—100 (англ.)

Описан кратко з-д в Биркенхэде (РЖХим, 1957, 61029).

Г. Рабинович

8577. Производство серной кислоты из двуокиси серы с помощью двуокиси марганца. Кудерк (Fabrication de l'acide sulfurique a partir du gaz sulfureux et du bioxyde de manganese. Couderc), Usine nouvelle, 1956, 12, № 49, 85 (франц.)

При р-ции SO_2 с сухой измельченной MnO_2 при перемешивании образуется $MnSO_4$. Р-цию следует проводить при максимально возможной т-ре для удаления As, который может находиться в SO_2 (особенно в SO_2, полученной обжигом пиритов) и для предупреждения р-ции SO_2 с Fe и Al при применении пиролюзита. Отходящие газы используют для сушки MnO_2, причем последний поглощает остаток SO_2. $MnSO_4$ не гидролизуется и не разлагается при т. пл. (700°); при электролизе его расплава на катоде получается Mn, а на полом аноде — $SO_3 + O_2$, которые отводят потоком холодного воздуха на произ-во H_2SO_4. При 100° Mn с водяным паром образует $Mn(OH)_2$, окисляемый воздухом в MnO_2.

Г. Рабинович

8578. Вязкость водных растворов серной кислоты. Харбанда (Viscosity of aqueous solutions of sulphuric acid. Kharbanda O. P.), Industr. Chemist, 1957, 33, № 387, 224—225 (англ.)

Приведена номограмма для определения вязкости 0—100%-ных р-ров H_2SO_4 и H_2SO_4, содержащей 0—40% свободного SO_3, при т-ре от —17,8 до 149°. См. также РЖХим, 1957, 31220.

Г. Рабинович

8579. О влиянии температуры, скорости переноса окислов азота и закрепления серной кислоты на скорость кислотообразования. Варламов М. Л., Кричевская Е. Л., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 5, 675—682

Выведены ур-ния для приближенного расчета хемосорбции SO_2 нитрозой с учетом перехода сорбента — растворенных в нитрозе окислов N (ОА), в активную форму для предельных случаев очень большой и очень малой скорости перехода. Показано, что при переменной конц-ии активного компонента в жидкости степень отклонения от ур-ния Белопольского или от ур-ния Позина (Ж. прикл. химии, 1946, 19, 1201) определяется величиной критерия $(4k_{ж}^2\varepsilon^2B_{ж} / H^2P_p^2D_Ak)\cdot f(\alpha)$, где $k_{ж}$ — коэф. массоотдачи в жидкой фазе, $\varepsilon = D_B / D_A$, D_A и D_B — коэф. диффузии SO_2 и ОА в нитрозе, $B_{ж}$ — конц-ия ОА в нитрозе, k — константа скорости кислотообразования, H — константа Генри, P_p — парц. давление SO_2 у границы раздела фаз, $\alpha = B_{акт} / B$ — степень перехода ОА в активную форму. При кислотообразовании наибольшие отклонения будут при малой плотности орошения и нитрозности и при высокой конц-ии SO_2 в газовой фазе. Влияние закрепления H_2SO_4 у поверхности раздела фаз на скорость кислотообразования возрастает при малых плотностях орошения и высокой конц-ии SO_2 в газовой смеси. Энергия активации окисления SO_2 нитрозой в жидкой фазе остается постоянной при изменении содержания SO_2 до 14—16% и т-р до 100°. Сообщение 1 см. РЖХим 1957, 72051.

Г. Рабинович

8580. Снижение содержания пятиокиси ванадия в контактной массе — резерв снижения себестоимости продукции. Маклаков Н. Ф., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 66, 115—120

8581. Улучшение конструкции теплообменника. Ивамото, Саотомэ (然文換器の紀造について。岩本篩一郎，早乙女改一）, 硫酸, Рюсан, J. Sulphuric. Acid Assoc. Japan, 1957, 10, № 2, 43—48 (японск.; рез. англ.)

Описываются конструктивные изменения трубчатых газовых теплообменников (Т) сернокислотной установки, которые привели к уменьшению образования накипи, увеличению производительности и снижению потери давления в Т. Изменения заключались в следующем: 1) заменены четыре сегментных перегородки в межтрубном пространстве Т на три кольцевых; 2) впуск и выпуск газа осуществлен так, чтобы он равномерно обтекал весь пучок труб; 3) изменено расположение труб с шахматного на коридорное.

Т. Колач

8582 П. Способ извлечения SO_2 из газов ароматическими основаниями (Framgangsmåte til utveksling av SO_2 fra SO_2-holdige gasser ved hjelp av aromatiske baser) [Metallgeseschaft A.-G.]. Норв. пат. 85001, 14.02.55

При извлечении SO_2 ароматич. основаниями из газов, содержащих O_2, в одну или несколько ступеней абсорбции время контактирования газа и сорбента выбирают ≤ 2 сек. в каждой ступени, при этом поглощение SO_2 не сопровождается образованием сульфатов при абсорбции O_2. Для ускорения разделения газа и поглотителя обоим придают в абсорбере вихревое

движение. Абсорбер для поглощения SO_2, распыливающего типа, с направляющими лопатками и конусами. К этому абсорберу могут быть присоединены абсорбционная колонна с разбрызгиванием и циклон для разделения газа и жидкости. К. Герцфельд

См. также: Определение размолоспособности серы 8302. Автоматическое регулирование установок разделения и улавливания H_2SO_4 и HNO_3 8348. З-д по произ-ву H_2SO_4 на базе ангидритового рудника 8800

Азотная промышленность

8583. **Расчет материальных потоков циклов синтеза аммиака и метанола.** Румянцев О. В., Тр. Моск. ин-та хим. машиностр., 1957, 11, 83—95

Приведены ф-лы расчета материального баланса для агрегатов: синтеза NH_3 при среднем давлении с продуцирующим предкатализом и двукратной конденсацией NH_3; синтеза NH_3 при высоком давлении без продувки; синтеза CH_3OH. Г. Рабинович

8584. **Данные о равновесии для аммиака.** Гофман, Уэбер (Heres equilibrium data on ammonia. Hoffman Dwight S., Weber James H.), Petrol. Refiner, 1956, 35, № 10, 163—165 (англ.)

По опубликованным P—V—T данным рассчитаны летучести аммиака в паровой и жидкой фазах, а также константы равновесия при $-30 \div +77°$ и давл. ≤ 22 *ата*. Результаты расчетов приводятся в виде таблиц и графиков. В. Коган

8585. **Номограмма для определения вязкости жидкого аммиака.** Дейвис (Nomogram: viscosity of liquid ammonia. Davis D. S.), Chem. and Process Engng, 1957, 38, № 9, 366 (англ.)

8586. **Получение гидразинсульфата из мочевины.** Сун Ли-гун (硫酸肼的工業制法. 宋履恭),藥學學報, Яосюэ сюэбао, 1956, 4, № 3, 189—196 (кит.; рез. англ.)

К р-ру 6 *г* камеди или желатины в 60 *мл* горячей воды прибавляют 120 *г* мочевины и 400 *мл* р-ра NaOH, содержащего 160 *г* NaOH (р-р 1). Одновременно приготавливают второй р-р 180 *г* NaOH в 900 *мл* воды, к которому добавляют 800 *г* льда и пропускают через него при 0—5° газообразный Cl_2 до pH 9—10. Приготовленный таким образом р-р гипохлорита прибавляют при размешивании к охлажден. до 0° р-ру 1, быстро нагревают до 60—80°, охлаждают до 5—10°, прибавляют 400 *г* 50%-ной H_2SO_4, охлаждают до 0°, отделяют Na_2SO_4 и к фильтрату прибавляют еще 400 *г* 50%-ной H_2SO_4. Получают гидразинсульфат, который очищают кристаллизацией из кипящей воды с углем. Выход гидразинсульфата 164—180 *г*, т. пл. 254°. А. Травин

8587 Д. **Пути снижения расхода азотной кислоты при высокой интенсивности башенных сернокислотных систем.** Гладушко В. И. Автореф. дисс. канд. техн. н., Днепропетр. хим.-технол. ин-т, Днепропетровск, 1957

8588 П. **Усовершенствованный способ производства солей гидразина** (Perfectionnements relatifs à la préparation des sels d'hydrazine) [Matholin Corp.]. Франц. пат. 1097312, 4.07.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 6, 1328 (франц.)]

На разб. водн. р-р N_2H_4 (I) действуют одной или несколькими к-тами в реакционной колонне (К) по принципу противотока. Внутри К поддерживают т-ру, достаточную для удаления паров воды из верхней части К в таком кол-ве, чтобы р-р, выходящий из нижней части К, содержал по крайней мере 10% I (pH р-ра ≤ 6). К части последнего р-ра прибавляют одну или несколько к-т и этот подкисленный р-р направляют в верхнюю часть К (pH р-ра > 5). Ю. М.

8589 П. **Способ получения синильной кислоты.** Кронахер, Дихтль (Verfahren zur Herstellung von Blausäure. Kronacher Hermann, Dichtl Walter) [Suddeutsche Kalkstickstoffwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 953971, 13.12.56

Способ получения HCN р-цией CO или CH_4 с газообразными азотсодержащими соединениями на твердом подвижном катализаторе (Al_2O_3), отличается тем, что в реакционном пространстве осуществляется вихревое движение контактного материала, обеспечиваемое соответствующими размерами зерен последнего. Периодически требующуюся реактивацию катализатора, на котором в течение его работы отлагается C, производят в том же аппарате обработкой контактного слоя перегретым водяным паром. О. Черицов

См. также: Автоматическое регулирование установок разделения и улавливания H_2SO_4 и HNO_3 8348

Содовая промышленность

8590. **Кальцинированная сода для стекольной промышленности, ее производство, свойства, упаковка и хранение.** Эванс, Ролф, Уэст-Орам (Soda ash for the glass industry, its manufacture, properties, handling and storage. Evans N. L., Rolfe A. C., West-Oram F. G.), J. Soc. Glass Technol., 1956, 40, № 195, T376—T387 (англ.)

Описаны способы произ-ва соды по Леблану и Сольвею и из осадков содовых озер. Продажная кальцинированная сода делится на легкую и три сорта «тяжелой» соды, которые приготовляются путем увлажнения легкой соды, ее последующего нагревания и классификации. Для целей стекловарения обычно применяется гранулированная сода. Описаны способы упаковки, транспортировки и хранения соды. Ю. Шмидт

8591. **К вопросу изучения процесса карбонизации в производстве кальцинированной соды. Сообщение I. Практическое указание для повышения производительности карбонизационных колонн процесса осаждения в производстве аммиачной соды.** Калман, Ионеску, Ман, Мунтяну, Будич (Contribuţii la studiul procesului de carbonatare în industria sodei calcinate, Comunicarea I: Consideraţii practice în vederea ridicării productivităţii coloanelor de carbonatare-precipitare în industria sodei amoniacale. Kalman A., Ionescu Valeria, Man Marinela, Munteanu Mariana, Budici Georgeta), Rev. chim., 1957, 8, № 4, 241—244 (рум.; русск., нем.)

В целях повышения продуктивности карбонизационных колонн в произ-ве кальцинированной соды определены основные факторы процесса карбонизации. Я. Матлис

8592. **Абсорбция двуокиси углерода раствором соды в пенном аппарате.** Позин М. Е., Копылев Б. А., Иванов И. Г., Сб. студ. работ. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета. Л., 1956, 63—72

Приведены результаты опытов по абсорбции CO_2 (при конц-ии ее в газе 2,5—30%) 3 н. р-ром Na_2CO_3 в лабор. однополочном пенном аппарате при линейной скорости газа 1—3 *м/сек*. С увеличением скорости газа и конц-ии CO_2 к. п. д. по газовой фазе уменьшается, а к. п. д. по жидкой фазе увеличивается. С увеличением скорости газа до 1,5 *м/сек* коэф. скорости абсорбции K_{CO_2} быстро возрастает, а затем остается практически постоянным. С увеличением конц-ии CO_2 K_{CO_2} уменьшается. Абс. значения K_{CO_2} в пенном аппарате колеблются от 150 до 900 *кг/м³ час атм* и превышают значения K_{CO_2} при барботажной абсорбции в 5—7 раз.

Абсорбция плохо растворимого газа в пенном аппарате протекает значительно интенсивнее, чем в барботажном. Библ. 8 назв. Г. Рабинович

8593 П. **Способ и аппаратура для кальцинирования бикарбоната.** Кле (Verfahren und Vorrichtung zum Calcinieren von Bicarbonat. Klee Johannes) [Chemiebau Dr. A. Zieren G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 950849, 18.10.56

Бикарбонат перед поступлением на кальцинирование, как обычно, смешивают с некоторым кол-вом сухого материала. Этот материал отбирают в таком месте трубчатой печи (П), где исходный бикарбонат практически высушен, но не потерял CO_2. Возврат осуществляется с помощью шнека, находящегося в транспортировочной трубе (Т), которая расположена концентрично внутри П. Т крепится к П на распорках, длина ее составляет $\sim 1/3$ длины П. Внутренний конец Т снабжен желобом с приемным лотком, положение которого регулируется извне. В лоток попадает материал, накапливающийся до определенной высоты благодаря кольцевому выступу, имеющемуся в П непосредственно за лотком. Наружный конец Т окрывается в загрузочное приспособление, где происходит смешение, а затем загрузка готовой шихты с помощью шнека, установленного концентрично Т. Л. Херсонская

См. также: Действие соды на глину 8682

Остальные элементы, окислы, минеральные кислоты, основания, соли

8594. **Производство поваренной соли во Франции.** Крессель (La production salinière française. Creissels J.), Ann. mines, 1957, jan., 15—26 (франц.; рез. англ., исп.)

Обзор. Получение NaCl из морской воды, обработка месторождений каменной соли и получение NaCl из подземных вод. Ю. Михайленко

8595. **Скорость растворения хлористого натрия в природных солевых залежах.** Калман, Ман (Viteza de dizolvare a clorurii de sodiu din zăcăminte naturale de sare. Kalman A., Man Marinela), Rev. chim., 1957, 8, № 4, 244—246 (рум.; рез. русск., нем.)

Для определения скорости растворения NaCl соляного месторождения в вертикальном и горизонтальном направлении (в направленных скважинах) в лабор. условиях исследовалась скорость растворения кубиков кристаллич. NaCl со стороной 20 *мм* и полированными поверхностями. Приведены диаграммы скорости растворения NaCl в зависимости от конц-ии получаемого рассола и т-ры как в отдельности по горизонтали и вертикали, так и общей. Рассолы NaCl предназначены для питания нового з-да по произ-ву аммиачной соды. Я. Матлис

8596. **Ионный обмен и проблема извлечения золота из морской воды.** Даванков А. Б., Лауфер В. М., Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, № 23, 123—129

Рассмотрен вопрос о возможности извлечения Au из морской воды с помощью ионообменников. Применение анионитов с избирательной способностью по отношению к комплексным анионам Au дает положительные результаты. Установлено, что такие аниониты, как Н—О, извлекают из водн. р-ров средней конц-ии до 2 *мг-экв* Au на 1 *г* смолы. Опыты по извлечению анионов Au из искусств. р-ров, идентичных (по содержанию Au и солей) морской воде, подтвердили целесообразность применения смолы Н—О. Для практич. решения проблемы необходимы разведочные работы в природных условиях. Библ. 15 назв. С. Трудов

8597. **Химическая промышленность, использующая в качестве сырья морскую воду.** Танака (海水綜合利用の化學工業. 田中健二), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, 6, № 10, 882—885 (японск.)

Приведено описание получения из морской воды: поваренной соли, $Mg(OH)_2$ и $CaCO_3$ и др. продуктов. М. Гусев

8598. **Есть ли будущее у кальция?** Хакен (Hat Calcium eine Zukunft? Haken Wilhelm von), Chem. Ind., 1957, 9, № 5, 213—215, A 302 (нем.; рез. англ.)

Обзор.

8599. **Получение гидроокиси бария «цинкатным» методом.** Какабадзе В. М., Чачанидзе И. П. (ბარიუმჰიდროჟანგის მიღება „ცინკატური" მეთოდით. კ ა კ ა ბ ა ძ ე ვ მ., ჩ ა ჩ ა ნ ი ძ ე ი. პ.), თბილისის პოლიტექნ. ინ-ტის შრომები, Тр. Груз. политехн. ин-та, 1957, № 2 (50), 104—113 (груз.; рез. русск.)

При взаимодействии BaS с избытком ZnO в водн. суспензии образуется не только $BaZnO_2$, но также и $Ba(OH)_2$. Ввиду того, что $Ba(OH)_2$ при низких т-рах обладает незначительной растворимостью, из смеси $BaZnO_2$ и $Ba(OH)_2$ последнюю выделяют путем охлаждения в виде готового продукта ($Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$). После выделения $Ba(OH)_2$ переработкой оставшегося р-ра $BaZnO_2$ могут быть получены дефицитные и дорогостоящие продукты — литопон, бланфикс и каустич. сода. Н. Ширяева

8600. **Получение буры обжигом борной руды.** Чжу Дун (用焙燒硼礦石法試製硼砂. 朱洞), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 6, 312 (кит.)

Борную руду (содержание $B \sim 36\%$) измельчают и просеивают через сито № 100. 200 *г* порошка смешивают со 150 *г* Na_2CO_3 до получения однородного в-ва. Смесь помещают в графитовый тигель и обжигают в отражательной печи при 900°—1000° до сплавления. Через 3 часа тигель из печи вынимают, расплав выливают на железный лист и охлаждают до затвердевания. Твердый продукт измельчают в дробилке и кипятят 30 мин. в 500 *г* дистил. воды. Осадок соединений Mg, Fe, Si и других примесей отделяют на вакуумном фильтре, фильтрат упаривают до уд. в. 1,39 и затем охлаждают, при этом выпадают кристаллы буры, которые очищают перекристаллизацией и получают 72 *г* чистой кристаллич. $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Из маточного р-ра после первичной кристаллизации буры упариванием извлекают 51 *г* Na_2CO_3, которую возвращают в процесс. С. Ширяев

8601. **Труды выпускников Горно-металлургической Академии по производству окиси алюминия из местного сырья.** Щигел (Osiągnięcia absolwentów Akademii Górniczo-Hutniczej w pracach nad otrzymywaniem tlenku aluminium z surowców krajowych. Szczygieł Zbigniew), Zesz. nauk. Akad. górn.-hutn., 1957, № 10, 133—142 (польск.; рез. русск., англ.)

Для получения Al_2O_3 исходным сырьем служат сланцы, содержащие большое кол-во SiO_2. Метод состоит в спекании сырья с известняком с целью связать SiO_2 в силикаты Ca и Al_2O_3 в алюминаты Ca. Спеченную смесь выщелачивают р-ром Na_2CO_3, причем в р-р переходит $NaAlO_2$. После выщелачивания р-ры очищают от SiO_2. Из этого р-ра осаждают затем $Al(OH)_3$ и прокаливают ее при 1250° на Al_2O_3. Н. Ширяева

8602. **Влияние некоторых факторов на кинетику декомпозиции алюминатных растворов и крупность кристаллов получаемой гидроокиси алюминия.** Кузнецов С. И., Серебренникова О. В., Деревянкин В. А., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 3, 352—356

Изучено влияние температурного режима (61—40°; 73—55°; 75—55°), конц-ии Al_2O_3 (93—134 *г* Al_2O_3 *г/л*), каустич. отношения ($\alpha = Na_2O/Al_2O_3 = 1{,}53 \div 1{,}84$) и затравочного отношения (Al_2O_3 в затравке; Al_2O_3 в

р-ре = 0,1 ÷ 1,4) на кинетику декомпозиции и дисперсионный состав получаемой $Al(OH)_3$. Дисперсионный состав определялся по методу Фигуровского. Установлено наличие периода индукции при низких затравочных отношениях, даже при активированной затравке. Длительность его возрастает с уменьшением кол-ва затравки. Отмечена малая вероятность спонтанного образования зародышей гидраргиллита при декомпозиции. М. Карапетьянц

8603. **Технологическое исследование возможности переработки герцеговинских бокситов Байеровским методом. I. Лабораторный химический метод классификации бокситов и планирование опытов в промышленном масштабе. Маричич, Марковчич, Видан** (Kemijsko-tehnološka analiza mogućnosti prerade hercegovačkih boksita Bayerovim postupkom (I). Laboratorijska kemijska metoda klasifikacije boksita i planiranje pokusa u industrijskom mjerilu. Maričić Siniša, Markovčić Ivančica, Vidan Milan), Kemija u industriji, 1957, **6**, № 5, 137—140 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

8604. **Роль фосфора в промышленности. Грайс** (The role of phosphorus in industry. Grice J. O.), Drug and Chem. Exports, 1957, 18, № 207, 22—26, 28—30 (англ.)

Обзор. Произ-во P (в частности, в Англии). Применение соединений P в различных областях пром-сти. Е. Бруцкус

8605. **Дегидратированные фосфаты и их применение в молочной промышленности. Мейер** (Die kondensierten Phosphate unter besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendung in der Milchwirtschaft. Meyer Albert), Österr. Milchwirtsch., 1956, **11**, № 23, 427—430 (нем.)

Обзор. Получение и строение пиро-, мета- и полифосфатов натрия. Свойства дегидратированных фосфатов (способность к образованию комплексов с 2- и многовалетными катионами; способность к пептизации белков и др.). Библ. 28 назв. Е. Бруцкус

8606. **Выход фтора при осаждении кремнефтористоводородной кислоты. Шнейдер** (Výtěžek fluoru při srážení kyseliny fluorokřemičité. Schneider Jaroslav), Chem průmysl, 1956, **6**, № 11, 451—453 (чешск.; рез. русск., англ.)

Приведены эксперим. данные по определению выхода Na_2SiF_6 при осаждении его из р-ров различной конц-ии H_2SiF_6 различным избытком насыщ. р-ра NaCl. На основании отношений, действительных для разб. р-ров, выведены ур-ния для расчета потерь или выхода Na_2SiF_6 в зависимости от кол-ва присутствующей H_2SiF_6, NaCl и их конц-ии. Эксперим. данные хорошо согласуются с расчетом. И. Елинек

8607. **Новый метод получения перманганат-иона непосредственно из руд III. Чокинэ, Ивэшкану, Ибэнеску** (Un nou procedeu pentru obţinerea ionului permanganic direct din minereul de mangan. Nota III. Procedeul cu Cl_2Ca tehnică. Ciochină I., Ivăşcanu Şt., Ibănescu I.), Bul. Inst. politehn. Iaşi, 1956, **2**, № 1-2, 103—114 (рум.; рез. русск., франц.)

Перманганат-ион получают непосредственно из марганцовой руды сплавлением ее с KOH, применяя для дальнейшего превращения в $HMnO_4$ $CaCl_2$ (отход, полученный при произ-ве $KClO_3$). Из 100 *кг* марганцовой руды получают соответственно 60 *кг* $KMnO_4$. Применено упрощенное окислительное плавление, так как оказалось несущественным наличие спец. аппаратуры для сушки воздуха. Необходимы эффективные перемешивания и пульверизация во время плавления. Наиболее подходящим является сплав, содержащий 1 ч. руды и 2 ч. KOH. В отсутствие $CaCl_2$ можно применять доломит, превращенный в хлориды. Окислительный р-р $KMnO_4$ может заменить NaClO и $CaCl_2O$ в текстильной пром-сти. Н. Ширяева

8608. **Рациональный способ серебрения зеркальных изделий с добавкой к серебрильному раствору йода. Мицкевич З. А., Бриллиант О. А., Дорохов А. К.**, Тр. Укр. н.-и. ин-та местн. и топливн. пром-сти, 1955, вып. 9, 102—111

Предлагается способ лучшего использования $AgNO_3$ (до 88—95%) при серебрении, состоящий в том, что в р-р для серебрения добавляют 0,24 *мл* 1%-ного или 0,048—0,084 *мл* 5%-ного спирт. р-ра J_2. Рекомендуется рецептура: 1. При серебрении двукратным наливом: $AgNO_3$ 4 *г/л*; NaOH 4 *г/л*; 25%-ного водн. р-ра NH_4OH 15,0—17,5 *мл*; 1%-ного спирт. р-ра J_2 0,24 *мл/л* или 5%-ного спирт. р-ра J_2 0,048—0,084 *мл/л*. 2. При серебрении трехкратным наливом $AgNO_3$ 3,5 *г/л*; NaOH 3,5 *г/л*; 25%-ного водн. р-ра NH_4OH 13,0—15,5 *мл/л*, 1%-ного спирт. р-ра J_2 0,24 *мл/л* или 5%-ного спирт. р-ра J_2 0,048—0,084 *мл/л*. Восстановитель — 10%-ный р-р инвертированного сахара-рафинада берут в соотношении 1 : 100 (к кол-ву р-ра для серебрения). Режим серебрения: налив 2- или 3-кратный, время серебрения 8—10 мин., т-ра р-ра (и помещения) 20—25°. Отмечается, что при этом методе серебрения толщина серебряной пленки возрастает в 1,8 раза. С. Туманов

8609 С. **Мел осажденный и углекислый кальций. Методы испытания** (Kreide und Calcium Carbonicum praecipitatum. Prürvorschriften). Стандарт ГДР, TGL, № 2790: 1956

8610 П. **Способ получения фторсодержащей поваренной соли.** (Sätt vid framställning av fluorerat koksalt) [G. O. C. H. Santesson]. Шведск. пат. 154439, 15.05.56

Фторсодержащую поваренную соль (ПС) получают, добавляя к ПС комплексный фторид, растворимость которого в воде более 0,1 *г* на 100 *мл* при 25°, напр., $MgSiF_6$ или $CaSiF_6$, или Na_2PO_3F, или K_2PO_3F. Добавление к ПС комплексного фторида в кол-ве 0,001—0,1% (в пересчете на F) предупреждает спекание и слеживание ее кристаллов. К. Герцфельд

8611 П. **Непрерывный способ получения сульфида натрия. Коудела, Винтерсбергер** (Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Natriumsulfid. Koudela Gernard, Wintersherger Karl) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 952260, 15.11.56

Восстановление Na_2SO_4 до Na_2S газообразными восстановителями проводят при 750° в псевдоожиженном слое. В печи создают псевдоожиженный слой Na_2S, в котором поддерживают конц-ию Na_2SO_4 на уровне $< 10\%$, предпочтительно $< 5\%$, путем непрерывного введения Na_2SO_4 и отбора соответствующего кол-ва Na_2S. Таким путем избегают спекания частиц сульфат-сульфидной смеси. Л. Херсонская

8612 П. **Усовершенствование процесса флотации сырых калийных солей, в частности гартзальца. Шмидлапп, Зингевальд** (Verfahren zur Verbesserung der Flotation von Kalirohsalzen, insbesondere von Hartsalzen. Schmidlapp Kurt, Singewald Arno) [Wintershall A.-G.]. Пат. ФРГ 951441, 31.10.56

Процесс состоит из следующих операций: 1. Сухой крупный помол сырья. 2. Воздушная сепарация (ВС) размолотого материала с целью отделения мелкого помола, который может непосредственно идти на флотацию. 3. Мокрый помол. За счет ВС достигается увеличение на 30—40% пропускной способности системы мокрого помола, в которую поступает лишь крупный помол. Мельницы мокрого помола работают в замкнутом цикле с мокрыми классификаторами. В пульпу, содержащую после мокрой классификации 480—550 *г* твердого материала в *л*, добавляется мелкий помол от ВС до конц-ии твердого материала — 500—750 *г/л*

(оптимально 700 *г/л*). Флотация пульпы с повышенной конц-ией твердого в-ва обеспечивает увеличение производительности флотомашины и дает выход по K_2O $\sim$ 90%.

Л. Херсонская

8613 П. Способ селективной флотации гартзальца или остатков гартзальца. Петер (Verfahren zur selektiven Flotation von Hartsalz oder Hartsalzrückständen. Peter Heinz) [Vereinigte Kaliwerke Salzdetfurth A.-G.]. Пат. ФРГ, 951141, 25.10.56

При флотации гартзальца, размолотого до крупности 0,06—0,4 *мм*, флотореагент (поливиниловый спирт) добавляют постепенно, небольшими порциями. Образующийся флотоконцентрат также ступенчато отбирают, получая последовательно фракции сильвина и каменной соли. Кизерит не флотируется. Р-р, поступающий на флотацию, должен содержать миним. кол-ва SO_4^{2-}-ионов во избежание образования двойных сульфатов Mg-Na и Mg-K, мешающих флотации.

Л. Херсонская

8614 П. Способ получения криолита (Procédé de préparation de cryolithe) [Vereinigte Aluminium-Werke A.-G.]. Франц. пат. 1110942, 20.02.56

4 *т* прокаленной и измельченной смеси CaF_2 (содержание F $\sim$ 90%), кварцевого песка и Na_2CO_3 (взятых в определенных соотношениях), содержащей $\sim$ 20% F, обрабатывают смесью 16 *м*³ р-ра $NaHCO_3$ (168 *г* на 1 *л*), 16 *м*³ р-ра NaOH (80 *г* на 1 *л*), 16 *м*³ H_2O и 3 *м*³ р-ра $NaAlO_2$ (110 *г* Al_2O_3 и 155 *г* Na_2O на 1 *л*). При этом 80—90% F переходит в р-р в виде NaF. После отделения осадка р-р обрабатывают током CO_2, при этом получают 1200 *кг* криолита, который отделяют фильтрованием. Часть оставшегося р-ра (конц-ия $NaHCO_3$ 168 *г* на 1 *л*) переводят при помощи $Ca(OH)_2$ в NaOH, который с остатком $NaHCO_3$ после добавления $NaAlO_2$ снова пускают для обработки F-содержащей массы.

Ю. Михайленко

8615 П. Способ обжига и спекания. Мейер (Verfahren zum Brennen und Sintern. Meyer Kurt) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 950834, 18.10.56

Предложен способ обжига и спекания щел.-зем. и др. карбонатов (гипса, доломита, глины, фосфатов, бокситов или содержащих водн. гидраты пород, имеющих столь же высокую точку плавления. Обжиг осуществляется на колосниках при дутье и отличается тем, что обжигаемое или спекаемое сырье укладывается высотой от 1 до 3 *м*, причем крупность зерна не превышает 40 *мм* (желательно $\leqslant$ 30 *мм*). Целесообразно, чтобы крупность зерна в слое возрастало сверху вниз. В нижние слои обжигаемого материала следует добавлять меньшее кол-во топлива, чем в верхние.

Е. Штейн

8616 П. Способ получения продуктов, содержащих глинозем. Херверт, Блок (Procédé pour préparer des produits aluminifères. Hervert George Ladislav, Bloch Herman Samuel) [Universal Oil Products Co.]. Франц. пат. 1109831, 2.02.56; 1109832, 2.02.56

Металлич. Al (чистоты 99,5%) в виде гранул (диам. $\sim$ 12,5 *мм*) обрабатывают водой при т-ре 97—100° в присутствии катализатора (металлич. Hg, HgO или галогениды Hg) в кол-ве от 0,05 до 50% от веса Al. Полученный гель сушат при 260° и прокаливают при 315—590°. По другому методу продукт получают, как описано выше, но к катализатору добавляют моно- или поливалентную минер. или органич. к-ту или кислую соль в кол-ве > 0,01 (0,13—0,5) *экв* аниона на 1 *экв* Al.

Ю. Михайленко

8617 П. Способ получения глинозема наряду с портланд-цементом. Тило, Грисбах, Функ, Баунак (Verfahren zur Gewinnung von Tonerde neben Portlandzement. Thilo Erich, Griessbach Robert, Funk Herbert, Baunack Fritz) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат ГДР 12059, 25.08.56

Способ получения глинозема, наряду с портланд-цементом, из глиноземсодержащих минер. в-в путем их растворения и последующего выщелачивания р-ром соды отличается тем, что наиболее подходящий состав шихты, напр. известь и глина в соотношении примерно 3 : 1 по весу, обжигают. Полученный клинкер распадается на высокодисперсную и несколько менее дисперсную богатые глиноземом фазы, разделяемые механич. путем, напр. воздушным сепаратором. Возможно также двухкратное сепарирование. Более крупная фракция подвергается выщелачиванию для получения глинозема. Щелок после выщелачивания обрабатывается CO_2 при одновременной регенерации р-ра соды. Из высокодисперсной фракции, представляющей собой Ca_2SiO_4 и смешанных с ним остатков выщелачивания, получают путем вторичного обжига портланд-цемент. Способность к рассыпанию увеличивается обжигом клинкера при т-ре, меньшей т-ры начала спекания на 100—150°. При отсутствии в шихте сульфатов содержание щелочей должно быть меньше, чем 0,2 моля Na_2O на 1 моль Al_2O_3, а молярное соотношение $SiO_2 : Al_2O_3$ должно быть больше, чем 2 : 1. При наличии в шихте от 0,5 до 5% $CaSO_4$, содержание щелочей не должно превышать 0,1 моля Na_2O на 1 моль Al_2O_3.

Е. Штейн

8618 П. Добавки для декантации шламов (Adjuvants pour la décantation des boues) [Pechiney (Compagnie de Produits chimiques et électrométallurgiques)]. Франц. пат. 1115182, 20.04.56

Для осаждения красных шламов (образующихся при разложении бокситов Na_2CO_3 при произ-ве Al_2O_3 по методу Байера), а также шламов, образующихся при обработке природных фосфатов и глинозема Na_2CO_3, предложен метод, позволяющий увеличить скорость их осаждения. К шламу добавляют в небольшом кол-ве в-ва, содержащие пентозы и пентозаны. В качестве добавки пользуются отходами произ-ва целлюлозы, содержащими смесь целлюлозы и пентозана, напр. α-целлюлозы. Пользуются также продуктом, содержащим смесь пентоз, пентозанов, и крахмал-содержащими в-вами, напр. мельничными отходами и отрубями.

В. Матлис

8619 П. Использование песков, содержащих титан и железо. Комацубара (チタン砂鉄處理法. 小松原久治), [東洋チタン工業株式會社, Тое титан когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4321, 24.06.55

Ферро-титанатный концентрат (песок) растворяют в H_2SO_4, обрабатывают водой, добавляют водн. р-р полисульфида Ca и фильтруют. К фильтрату добавляют водн. р-р $CaCl_2$. Выпавший $CaSO_4$ отфильтровывают, к фильтрату добавляют порошок $CaCO_3$, осаждают $Ti(OH)_4$ и фильтруют. Затем к полученному фильтрату добавляют $CaOCl_2$ и осаждают $Fe(OH)_3$. Последнюю фильтруют и к полученному фильтрату добавляют указанный выше сернокислый р-р ферротитанатного концентрата.

З. Завьялов

8620 П. Способ очистки фосфорной кислоты от соединений мышьяка. Родис, Кле (Verfahren zur Entfernung von Arsenverbindungen aus Phosphorsäure. Rodis Franz, Klee Helmut) [Knapsack-Griesheim. A.-G.]. Пат. ФРГ 947790, 23.08.56

Для ускорения осаждения As из H_3PO_4 на Cu-катоде при электролизе с добавлением Cu-соединений добавляют также J или соединения, выделяющие его в к-те. В начале осаждения к-та должна содержать указанные в-ва в весовом отношении $As : Cu = 1 : 1$ и $Cu : J = 100 : (2—15)$.

Е. Бруцкус

8621 П. Способ получения соляной кислоты. Фудзии, Сето (合成鹽酸製造法. 藤井計輔, 佐藤喜一郎)

[旭化成工業株式會社, Асахи касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 4027, 14.06.55

HCl (к-та) получают в кварцевом сосуде контактированием Cl_2 (газ), нагретого до т-ры > 1000° (113 *кг/час*) и H_2 (небольшой избыток). Для удлинения срока службы кварцевых стенок аппарата в реакционную камеру инжектируют воду, что приводит к поглощению избыточного тепла экзотермич. р-ции (за счет теплоты испарения воды) и повышению чистоты получаемой HCl (к-та). По этому способу получают 90 *т/сутки* чистой 35%-ной HCl (к-та). М. Гусев

8622 П. Аппарат для производства газообразного HCl. Кавабата (鹽化水素ガス發生装置. 川畑健雄) [日本電興株式會社, Нихон дэнко кабусики кайся]. Японск. пат. 3673, 23.06.54

Аппарат, выполненный из чистого кварцевого стекла или стекла с высоким содержанием SiO_2, состоит из цилиндрич. камеры сгорания с сужениями вверху и внизу. В нижнюю часть камеры через спец. патрубки вводят газообразные Cl_2 и H_2. Наличие расширяющейся части камеры способствует понижению т-ры в ней до 400—500°. На выходе верхней части камеры установлен наружный трубчатый водяной холодильник. Кроме того, в выводной трубе для полученного HCl-газа установлен внутренний холодильник (змеевик). М. Гусев

8623 П. Способ приготовления соединений кобальта. Даннер, Цервек (Procédé de préparation de composés de cobalt. Danner Johann Max, Zerweck Werner) [Cassella Farbwerke Mainkur]. Франц. пат. 1111504, 1.03.56

К р-ру 291 *г* $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1 моль) в 1500 *г* H_2O прибавляют 2 моля 0,1 н. KOH. Осадок $Co(OH)_2$ фильтруют, промывают, суспендируют в 2000 *г* H_2O и к суспензии при помешивании прибавляют 292 *г* этилендиаминодиуксусной к-ты (1 моль). Затем прибавляют 2 моля 0,1 н. KOH. Полученный р-р выпаривают под уменьшенным давлением и обрабатывают равным объемом CH_3OH. Получают твердую комплексную соль Co состава $C_{10}H_{12}O_8N_2CoK_23H_2O$. Ю. Михайленко

8624. П. Препарат, улучшающий структуру почвы. Паолони (Jordförbättringsmedel. Paoloni C.) [Rumianca S. p. A.]. Шведск. пат. 153161, 24.01.56

Препарат, улучшающий структуру кислых глинистых почв, состоит из гранулированной смеси, содержащей 10—95 вес. ч. $Fe_2(SO_4)_3$ и FeO и (или) Fe_2O_3 (остальное). Смеси такого состава получают обработкой H_2SO_4 пиритных огарков. Пример (в вес. ч.): 120 пиритных огарков (99% с величиной зерна 1—4 *мм*) перемешивают при 70° с 41 H_2SO_4 57,6° Bé. и нагревают 2 часа при 140°; продукт р-ции — бурая рыхлая масса, содержащая 62% Fe_2O_3 и 38% $Fe_2(SO_4)_3$. Препарат вносят в почву в кол-ве 0,5—2,0 *т* на 25,5 *га*. К. Герцфельд

8625 П. Продукт для чистки и промывки. Хейшлинг (Produit de décrassage et de nettoyage. Heischling Adolphe). Франц. пат. 1115444, 24.04.56

Состав продукта (П): Na_2CO_3 2%; NaOH 15%; H_2O 83%. П применяется для очистки бочек, чанов из дерева и цемента, винодельческого инвентаря, предметов домашнего обихода, крашеных и лаковых покрытий, бутылок и консервных банок. Перед употреблением П разбавляется водой. Ю. Михайленко

8626 П. Способ серебрения неметаллических поверхностей. Умблиа, Шульце (Sätt att framställa en silverbeläggning på ett ometalliskt föremål. Umblia E. J., Schulze E. A. L.) [Telefon AB L. M. Ericsson]. Шведск. пат. 155384, 24.07.56

Покрываемую поверхность (П) предварительно активируют р-ром Sn^{2+} и затем р-ром Ag^+ и далее серебрят р-ром, состоящим из: мало диссоциированного комплексного соединения Ag, восстановителя, действующего в щел. р-ре, ионов OH^- и анионов, образующих с Ag^+ труднорастворимые соединения. Конц-ии этих компонентов выбирают такими, чтобы Ag выпадал на активированную П со скоростью, позволяющей регулировать толщину Ag-покрытия, и образовывался мелкокристаллич. слой с хорошей адгезией. Для активирования применяют 1%-ный р-р $SnCl_2$ или Na_2SnO_2 и р-р, содержащий (в *г/л*): $AgNO_3$ 0,15—1,5, инвертированного сахара 0,12—1,25 и NH_4OH (в кол-ве 0,25—2,5 *мл* конц. NH_4OH на 1 *л* р-ра). К последнему р-ру добавляют хлориды, бромиды и йодиды, анионы которых образуют труднорастворимые соединения Ag, замедляющие выпадение Ag. К р-ру для серебрения добавляют для образования комплексов амины, пиридин, β-или γ-пиколин. При добавлении восстановителя Ag не может выпасть, пока не будет повышена конц-ия OH прибавлением щел. реагента (KOH или NH_4OH). Скорость выпадения Ag уменьшается с добавлением вышеуказанных комплексообразователей. Напр., р-р для серебрения состоит из (в *мл*): 3%-ного $AgNO_3$ 25; пиридина 98—100%-ного 15; 0,05%-ного KOH 0—10, р-ра KBr (30 *мг/л*) 0—10; формалина 40%-ного 20. К. Герцфельд

См. также: Определение размолособности двуокиси марганца 8302.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редакторы *В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

8627 П. Усовершенствованный способ получения люминесцентных составов (Perfectionements aux produits fluorescents) [The British Thomson-Houston Co Ltd., Compagnie des lampes]. Франц. пат. 1116239, 4.05.56

Смешивают в шаровой мельнице 27,6 *г* $CaCO_3$, 1,15 *г* PbO, 2,97 *г* $MnCO_3$, 29,5 *г* SiO_2 (содержащего 14,2% влаги), 0,97 *г* CaF_2, 19,72 *г* $Cd(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$. Смесь прокаливают 1 час при 1100—1260° в кварцевом тигле. Массу измельчают и к ней прибавляют 5 вес. % $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (в виде р-ра). После сушки массу прокаливают 2 часа при 1150—1160°, размельчают и просеивают. Ю. Михайленко

8628 П. Образование пленок в электронно-лучевых трубках (Formation of films in cathoderay tubes) [Electric & Musical Industries, Ltd]. Англ. пат. 739154, 26.10.52

Поверхность электронно-лучевых трубок (ЭЛТ) покрывают органич. пленкой, вводя мельчайшие брызги — аэрозоль р-ра пленкообразующего в-ва таким образом, чтобы частицы аэрозоля непосредственно не сталкивались с поверхностью, а спокойно оседали на нее. Пленкообразующее в-во: нитроцеллюлоза, полиакрилатная или полистирольная смола. Для получения пленки р-ритель выпаривают. Пленку создают на люминесцентном экране, который затем покрывают слоем Al. После осаждения Al на органич. пленке последняя удаляется нагреванием. Аэрозоль вводят в ЭЛТ через трубку с запаянным концом, имеющую боковое отверстие. Внешний конец этой трубки, к которому присоединен распылитель, расположен под углом к оси ЭЛТ. Экран предварительно увлажняют паром низкого давления. Избыточную влагу рассеивают под действием центробежной силы до или во время образования пленки. ЭЛТ при осаждении аэрозоля медленно вращают в перевернутом положении, причем ее ось должна быть под углом к вертикали. Л. Херсонская

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

8629. Получение активированного антрацита, пригодного для очистки сточных вод анилинокрасочной промышленности. Кульский Л. А., Когановский А. М., Махорин К. Е., Калинийчук Е. М., Чертов В. М., Диколенко Е. И., Укр. хим. ж., 1957, 8, № 1, 81—87 (англ.)

Описаны опыты по активированию антрацита (I) в лаборатории и на полупроизводственной установке. Исследован режим активирования I водяным паром и смесью продуктов горения карбюрированного бензола с водяным паром при 800—950°. Найдена зависимость величины емкости сорбента от степени обгара. В лабор. условиях при обгаре 60—65% активированный I имеет емкость по C_6H_5OH 150—200, по метиленовому синему (II) до 300 *мг/г*. I, активированный на полупроизводственной установке в кипящем слое при обгаре 60—65%, имеет емкость по C_6H_5OH 125—165, по II — 120—130 *мг/г*. Установлена пригодность активированного I для очистки сточных вод анилинокрасочной пром-сти.

А. Смирнов

8630. Молекулярные сита Линде. Новые синтетические цеолиты. Скарр (Linde molecular sieves... New synthetic zeolites. Scarr P. R. R.), Chem. Age India, 1957, 8, № 1, 81—87 (англ.)

Приведена общая схема получения искусств. цеолитов, даны типы их (2 вида, изготовляющиеся в промышленных кол-вах, и 3 — в кол-вах, достаточных для эксперим. работ). Указана их избирательная адсорбционная способность, высокая эффективность в областях низких парц. давлений и высоких т-р и возможные благодаря этому практич. применения (разделение углеводородов, обезвоживание фреонов т. д.).

М. Карапетьянц

8631. Метод определения активности активированного угля по поглощению красителя. (1). Окада, Ниси, Ока, Уэда (色養吸着による活性炭の活性度の判定法. 第 1 報. 岡田辰三, 西朋太, 岡秀彥, 上田耕造), 京都大學工學研究所彙報, Кёто дайгаку когаку кэнкюсе ихо, Bull. Engng Res. Inst Kyoto Univ., 1955, 8, сент., 51 (японск.)

Проведен ряд предварительных опытов, из которых установлено, что полярографич. измерениям при определении активности активированного угля мешает растворенный в содовом р-ре кислород. Влияние его можно устранить, продув р-р водородом или добавив в р-р метиленовой сини. Полярографич. и колориметрич. методы определения кол-ва адсорбированной метиленовой сини дают совпадающие результаты.

Ю. Ермаков

8632 П. Способ приготовления алюмо-силикатных катализаторов (Procédé de préparation de catalyseurs d'alumine-silice) [Imperial Chemical Inds Ltd]. Франц. пат. 1115362, 23.04.53

Смешивают 20 ч. Al_2O_3, 35 ч. SiO_2, 10 ч. MgO и 40 ч. B_2O_3. Массу плавят при 1400° для получения стекла состава (в %): Al_2O_3 27, SiO_2 47, MgO 11, B_2O_3 15. Стекло размельчают (размер частиц $\leqslant$ 6,35 *мм*), нагревают 24 часа при т-ре 700°, охлаждают и выдерживают в продолжение 10 час. в горячем р-ре 2 н. HCl для выделения растворимой фазы. Затем стекло промывают и сушат. Вес стекла при этом уменьшается на 40%, но объем почти не меняется.

Ю. Михайленко

8633 П. Катализатор для получения окиси этилена. Хендлер, Бульгарелли (Catalyseur pour la production intensive d'oxyde d'éthylène. Hendler Harry, Bulgarelli Eugenio) [Montecatini (Soc. Gen. per l'Industria Mineraria e Chemica]. Франц. пат. 1110846, 17.02.56

К водн р-ру, содержащему 2% $AgNO_3$ и 8% $Ca(NO_3)_2$, прибавляют при помешивании водн. 10%-ный р-р Na_2CO_3. Полученный осадок, состоящий из смеси Ag_2CO_3 и $CaCO_3$, промывают водой (pH при конце промывания 6,5) и сушат при 108°. 45 *г* сухого порошка смешивают с 50%-ным водн. р-ром этиленгликоля и к смеси прибавляют 100 *мл* карборундовых зерен размером 3 *мм*. Избыток жидкости удаляют и смесь нагревают 1 час при 400°. 100 *мл* полученных зерен катализатора содержат 30—50 *г* Ag, главным образом в виде металла в гомог. смеси с $CaCO_3$.

Ю. Михайленко

8634 П. Катализатор конверсии углеводородов и процесс. Думани (Hydrocarbon conversion catalyst and process. Doumani Thomas F.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2748062, 29.05.56

Для каталитич. гидроформинга углеводородов (У) газолинового ряда с целью повышения их октанового числа при минимальном гидрокрекировании У контактируют У с H_2 при 425—650° в присутствии катализатора, состоящего из смеси: носителя (активированная Al_2O_3, чистая или с добавкой 1—15 вес. % силикагеля); 4—30 вес. % окисла или сульфида Mo; 0,5—15 вес. % NiO или CoO; 0,5—20 вес. % сульфата металла с ат. числом 22—58 (Co, Ni, Cu, Fe, Zr). Катализатор может содержать еще 0,05—5 вес. % F или Cl.

В. Шацкий

8635 П. Способ приготовления катализаторов (Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 949586, 20.09.56

Дополнение к пат. ФРГ (см. РЖХим, 1957, табл. 2, 103337). Для получения катализаторов конверсии углеводородов Al растворяют в несмешивающемся с H_2O спирте; к безводн. р-ру полученного алкоголята добавляют пептизирующее средство (уксусную к-ту в весовом отношении к-та: $Al_2O_3 = 1:3$) и затем гидролизуют этот р-р, чтобы получить прозрачный гидрозоль Al_2O_3 (I), содержащий > 3 вес. % I. После этого слой спирта, отделившийся от гидрозоля I, под действием силы тяжести отбирают и направляют в цикл. Гидрозоль I смешивают с р-ром соли Zn (напр., ацетата), не содержащим многовалентных анионов, и получают гомог. гидрозоль окиси Zn и Al, который смешивают с р-ром молибдата NH_4, содержащим избыток NH_3, стехиометрич. эквив. присутствующему Zn, с целью образования геля, содержащего Mo_2O_3 на носителе ZnO-Al_2O_3. Этот гель сушат и получают ZnO-Al_2O_3-окись-Mo-катализатор однородного состава.

В. Шацкий

8636 П. Способ получения синильной кислоты. Хатано, Андо, Киёми (青酸合成法. 秦野拓也, 安藤能久, 清水和夫), [工業技技院長, [Когё гидзюцу интё]. Японск. пат. 8183, 11.12.54

Предлагается новый катализатор р-ции получения HCN (I) из формамида (II), позволяющий снизить т-ру процесса и получить I с хорошим выходом. Катализатор (К) приготовляют нанесением на готовый или приготовленный из Na_2SiO_3 силикагель (III) углекислых, щавелевокислых, муравьинокислых или фосфорнокислых солей Mn, Zn, Al, Fe и других металлов. Пример: Зерна III $d = 2$ *мм* погружают в насыщ. р-р $MnCO_3$ и сушат при 200°; 10 *мл* полученного К помещают в реакционную кварцевую трубку $d = 17$ *мм*, пропускают 10 *г* II в течение 30 мин. при 450°, получают 5,2 *г* I, выход 88%. Катализатор из III, обработанный насыщ. р-ром ZnC_2O_4 в тех же условиях, обеспечивает выход I 95%. Приведены другие примеры.

В. Каратаев

8637 П. Платиновый катализатор на глиноземной основе. Гайер, Арундейл (Catalyseur au pla-

tine supporté par l'alumine. Guyer Walter R. F., Arundale Erving). [Standard Oil Development Co]. Франц. пат. 1112618, 16.03.56

1000 *г* измельченного глинозема сушат 16 час. при 345°. 240 *г* $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ растворяют в воде, прибавляют 133 *г* р-ра H_2PtCl_6 (1 *г* р-ра содержит 0,00377 *г* Pt) и разбавляют водой до 890 *мл*. Этот р-р смешивают с указанным кол-вом подготовленного глинозема, сушат в продолжение 2 дней на холоду, затем 16 час. при 120°. Из массы формуют шарики и восстанавливают платину из иона $[PtCl_6]$ при помощи H_2 до металла при 480°. Катализатор содержит 11,5% $AlCl_3$ и 0,5% Pt. Ю. Михайленко

8638 П. **Способ приготовления платина-окись алюминия катализаторов гидроформинга. Хантер, Кимберлин** (Process of preparing platinum-alumina hydroforming catalysts. Hunter Edward A., Kimberlin Charles N.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2746937, 22.05.56

Для приготовления $Pt\text{-}Al_2O_3$- и $Pd\text{-}Al_2O_3$-катализаторов приготовляют гидрозоль (Г) $Al(OH)_3$ обработкой Al разб. к-той в присутствии каталитич. кол-ва Hg или путем гидролиза алкоголята Al. Затем соединение Pt или Pd смешивают с этим Г, смесь сушат, прокаливают и обрабатывают для активации прокаленный продукт H_2. До сушки смесь можно обработать H_2S. В. Шацкий

8639 П. **Реактивация катализаторов конверсии. Ричардсон, Билисоли, Сегура** (Reactivation of conversion catalysts. Richardson Roger W., Bilisoly Julius P., Segura Marnell A.) [Esso Research and Engineering Co.]. Канад. пат. 518766, 22.11.55

Метод реактивации частично дезактивированных $SiO_2\text{-}Al_2O_3$-катализаторов, содержащих 12% Al_2O_3, применяемых для конверсии углеводородов, состоит в обработке их (после регенерации) в течение 24 час. смесью 3 молей HF и 1 моля HBO_3 (в весовом отношении ~ 60 ч. HF: 61,84 ч. HBO_3). Смесь берут в кол-ве 0,01—10% от веса катализатора. Н. Ширяева

8640 П. **Усовершенствованный носитель для катализаторов гидрореформинга** (Supports perfectionnés de catalyseurs d'hydro-reformation) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1109780, 1.02.56

Р-р алкоголята Al, полученный растворением Al в спирте, содержащем 1—10 атомов С (преимущественно 4—6), гидролизуют водн. р-ром спирта, содержащего 4—6 атомов С. В результате гидролиза получают моногидрат $\alpha\text{-}Al_2O_3$, который сушат и прокаливают при т-ре > 760°. Ю. Михайленко

8641 П. **Способ изменения размера пор гидратированных окисей** (Procédé pour modifier la dimension des pores d'oxydes hydratés) [Socony-Vacuum Oil Co., Incorp.]. Франц. пат. 1111543, 1.03.56

Предварительно высушенный гель гидратированного минер. окисла (преимущественно гель SiO_2) обрабатывают водой при т-ре 98—480° и давл. 7—210 *кг/см²* в продолжение от 15 мин. до 6 час. Пример. Средний диаметр пор геля SiO_2, обработанного водой при 315° и давл. 105 *кг/см²*, изменяется от 20 до 220 А.

Ю. Михайленко

8642 П. **Метод регенерации адсорбционного угля. Кра** (Verfahren zur Regenerierung von Adsorptionskohlen. Krah Wilhelm) [Metallges. Akt.-Ges.]. Пат. ФРГ 951565, 31.10.56

Активированный уголь для очистки от поглощенных в процессе сорбции соединений серы, смол и тяжелых углеводородов обрабатывают в потоке водяного пара, содержащего 2—6% кислорода при 600—800°. А. Ровинский

См. также: Получение катализатора для изомеризации пинена 8914. Получение катализатора конверсии углеводородов 9362.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

8643. **Гальванические элементы. Сасаки** (電池. 佐々木熊三), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, 12, № 5, 73—82 (японск.)

Обзор. Библ. 10 назв. М. Мельникова

8644. **Исследование электролитических конденсаторов. Часть 12. Электронномикроскопическое исследование разрушения анодных окисных пленок на алюминии в электролите. Сато** (電解蓄電器に關する研究·第12報. 電子顯微鏡によるアルミニウム陽極酸化皮膜の劣化現象の檢討·佐藤一郎), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc., Japan, 1956, 24, № 11, 506—511 (японск.; рез. англ.)

С помощью электронного и оптич. микроскопов исследовалось изменение состояния поверхности анодной окисной пленки на Al (99,95%) после испытания в различных электролитах. Анодирование Al производилось в водн. р-рах H_3BO_3 и NH_4OH при напряжениях формовки 50, 150 и 600 *в*. Состояние поверхности окисной пленки непосредственно после анодирования зависит от величины напряжения формовки. С повышением напряжения увеличивается диаметр пор от 0,02—0,04 μ (50 *в*) до 0,1—0,3 μ (600 *в*), но число пор на единицу поверхности уменьшается с $2\text{—}3 \cdot 10^7$ (500 *в*) до $2\text{—}3 \cdot 10^6$ пор на 1 *мм²* (600 *в*), причем в последнем случае вокруг пор образуются кольцеобразные выступы. Коррозионные испытания в течение 70 дней в р-ре $H_3BO_3 + NH_4OH$ с различным значением pH показали, что анодные пленки, полученные при напряжении 50 *в*, при pH 5,6 разрушались в миним. степени. При pH 7,0 коррозионная стойкость была средней, а при pH 9,4 пленка растворялась по всей поверхности. В случае погружения анодированных образцов в пасту, содержащую борат аммония, этиленгликоль и глицерин, которые применяются при изготовлении электролитич. конденсаторов в качестве электролита, разрушение пленки не наблюдалось даже после 10 месяцев испытания. Однако подобное разрушение пленки, как и в р-ре $H_3BO_3 + NH_4OH$, было обнаружено в том случае, когда в пасту добавлялись Na_3BO_3 и лимонная к-та. Если в пасте присутствовали ионы Cl^- или H_2O, то наблюдалась неравномерная коррозия, но кольцеобразные выступы не появлялись. Эксперименты показали, что разрушение анодной пленки связано с действием локальных элементов, в которых поры являются анодами, а сравнительно неизменные участки пленки вокруг пор — катодами. Кольцеобразные выступы вокруг пор возникают в результате вторичных процессов коррозии, при которых осаждается $Al(OH)_3$. П. Щиголев

8645. **Деполяризация сернистым газом при электролизе сернокислых растворов. Корчмарек И. А., Кирьяков Г. З.**, Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1956, вып. 10, 44—52

В связи с задачей увеличения срока службы нерастворимых анодов и снижения расхода электроэнергии исследовались условия деполяризации угольных и Pb-анодов растворенным и газообразным SO_2 в 2 н. H_2SO_4 при *D* 50—4000 *а/м²* для Pb-анодов и 10—10 000 *а/м²* для угольных. Конц-ия газообразного SO_2 в воздухе была 3—100%, в р-ре 27—76 *г/л*. Газообраз-

ный или растворенный SO_2 в процессе электролиза непрерывно поступал в анодное пространство, отделенное от катодного перхлорвиниловой перегородкой. Расход SO_2 регулировался скоростью подачи. Для деполяризации Pb-анодов газообразным SO_2 оптимальными условиями являются: 3—5% SO_2 при скорости подачи, обеспечивающей 2-кратное кол-во SO_2 по сравнению с теоретически необходимым. При D 4000 *а/м²* потенциал снижается на ~0,1 *b*, а при D 50 *а/м²* на 0,2—0,8 *в*. Растворенный SO_2 действует практически также. Угольные аноды лучше деполяризуются газообразным SO_2. Для газообразного SO_2 скорость подачи должна быть 10-кратной от теоретически необходимой, а для растворенного — 50-кратной. При недостатке SO_2 угольные аноды быстро разрушаются. Большой расход SO_2 и разрушение анодов при его недостатке являются препятствием для практич. применения SO_2 в качестве деполяризаторов угольных анодов. Авторы считают, что деполяризация свинцовых анодов связана с окислением ионов H_2SO_3, а угольных — с адсорбцией и последующим окислением SO_2.

И. Киселева

8646. **Электрохимический завод в Скутшере. Лунден** (Elektrokemiska fabriken i Skutskär. Lundén Tage), Bergslaget, 1957, 12, № 2, 20—23 (шведск.)

Цех электролиза NaCl оборудован 50 электролизерами с Hg-катодами, потребляющими 22 000 *а*. Электролизер длиной 10,3 *м* имеет 44 графитовых анода с автоматич. регулировкой расстояния. Трубопроводы стеклянные или из пластиков. Хлор (газ) охлаждают рассолом с 80 до 20° в 2 колоннах, насаженных кольцами Рашига, и сушат в 6 колоннах. Жидкий хлор поступает в сборники по 50 *т*, наполнение которых регулируют электрич. весами.

К. Герцфельд

8647. **Испытание вертикального электролизера для получения хлоратов щелочных металлов. Грудер** (Experimentarea celulei verticale de fabricare a cloraţilor alcalini. Gruder Galia), Rev. chim., 1957, 8, № 4, 247—250 (рум.; рез. русск., нем.)

Описан вертикальный цилиндрич. электролизер для получения $NaClO_3$ или $KClO_3$ производительностью 13—15 *кг* в день соответственно с ВТ ~80%. Электролизер состоит из цилиндрич. железного корпуса диам. 800 *мм* и толщиной стенки 10 *мм*. Через крышку пропускаются 24 графитовых электрода диам. 50 *мм*, расположенных концентрично со стенками. Электроды зажаты в медные кольца, соединенные с анодной шиной, расположенной над крышкой. Катодная шина приваривается к наружной стенке ванны. Внутри, концентрично электродам, расположен свинцовый змеевик, служащий для охлаждения или нагревания электролита и также соединенный с катодом. Расстояние между стенкой и змеевиком 25 *мм*, объем электролита 500 *л*. Нагрузка ванны при D_a 3—5 *а/дм²* составляет 700—1150 *а*. Рассол поступает через штуцер, расположенный в центре крышки, и отводится через штуцер в нижней части стенки. Двухмесячная эксплуатация электролизера показала, что при работе, когда железный кожух поляризуется катодно, не наблюдается коррозии. Расход сырья и оборудования на 1 *т* $KClO_3$ составляет: KCl (94,3%) 650 *кг*; постоянный ток 6000 *квт-ч.*; HCl 14 *кг*; $K_2Cr_2O_7$ 1,5 *кг*; угольные электроды 7 *кг*; вода 15 *м³* и пар ~ 1 *т*. Стоимость 1 *г* $KClO_3$, полученной указанным способом, примерно в 3 раза дешевле, чем получение $KClO_3$ по методу Либига, применяемого до настоящего времени.

Я. Матлис

8648. **Основы гальваностегии. 20. Поляризация (II). 21. Рассеивающая способность. 22—24. Химические методы подготовки поверхности. Серота** (Science for electroplaters. 20. Polarization — II. 21. Throwing power. 22—24. Chemical surface preparation. Serota L.), Metal Finish., 1957, 55, № 1, 59—62; № 2, 68—72; № 3, 63—64, 70; № 4, 72—74; № 5, 65—67 (англ.) Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 45174.

8649. **Соображения относительно травления железа и стали. Часть II. Этерен-Панхёйзер** (Betrachtungen über das Beizen von Eisen und Stahl. Teil II. Oeteren-Panhäuser K. A. van), Metalloberfläche, 1956, 10, № 3, 81—85 (нем.)

Общие инструктивные указания по процессам травления Fe и стали. Рассматриваются способ обогрева травильных ванн, применение корзины для травления мелких деталей, вопросы хранения, травильной хрупкости и слива к-ты. Приводится анализ травильного шлама, образующегося в H_2SO_4 и HCl. Даются основные принципы проектирования травильных установок, требования, предъявляемые к вентиляции. Перечисляются пластмассы, используемые для футеровки травильных ванн. Часть I см. РЖХим, 1956, 60413.

Е. Зарецкий

8650. **Основные направления исследований в области отделки металлических изделий. Джеймс** (Elementary topics for research in metal finishing. James C.), Prod. Finish., 1956, 9, № 8, 75—85, 116 (англ.)

Приводятся данные об обезжиривающих составах на основе трихлорэтилена, о предварительной хим. обработке, о получении металлич. покрытий методом распыления (металлизация) и методом горячего погружения, о некоторых новых видах покрытий (получение защитных пленок при анодировании, обработке покрытия на основе пластич. масс и резины). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 58086.

И. Ерусалимчик

8651. **Применение электролитической полировки в промышленности. Специальная электрополировка напильников. Танигути** (電解研磨工業化に關する研究. 第 3 報. 鑢の特殊電解研磨について. 谷口清水), 精密機械, Сэймицу кикай, J. Soc. Precis. Mech. Japan, 1956, 22, № 11, 481—486 (японск.; рез. англ.)

Описана эксперим. установка для электрополировки напильников в р-ре, состоящем из H_2SO_4, HCl, H_2O и оксикарбоновой к-ты. В результате полировки увеличивается острота напильников и изменяется внешний вид.

В. Левинсон

8652. **Декоративное анодирование. Смит, Шоу** (Decorative anodic finishes. Smith Peter, Shaw P.), Light Metals, 1957, 20, № 230, 165 (англ.)

Рассматривается применение электролитич. и хим. полирования и декоративного анодирования изделий из Al и его сплавов (изготовление предметов ширпотреба, окрашенных под золото, латунь и т. д., деталей автомобилей и архитектурной отделки зданий и др.).

П. Щиголев

8653. **О значении определения свободного цианида в медных ваннах. Штёйбе** (Über den Wert der Bestimmung des freien Cyanids in Kupferbädern. Steube A.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1957, 48, № 7, 307—309, 316 (нем.)

Обсуждаются влияние различных факторов на определение цианида в ваннах для меднения по методу титрования $AgNO_3$ при добавлении KJ, а также NH_4OH и другие методы определения цианида.

З. Соловьева

8654. **О твердости гальванических осадков серебра. Хейльман** (Über die Härte galvanischer Silberniederschläge. Heilmann G.), Metall, 1957, 11, № 6, 515—517 (нем.)

Изучена твердость (Т) электролитич. осадков Ag, полученных из различных электролитов, в зависимости от времени с момента получения их и D. Установлено, что Т матовых осадков, полученных из цианистого электролита, с повышением D немного увеличивается,

Т блестящих осадков уменьшается со временем, прошедшим с момента их изготовления, особенно быстро для осадков, полученных при высокой $D_к$. Перемешивание электролита для блестящего серебрения повышает конечное значение Т осадков, полученных при высоких $D_к$. Повышение т-ры замедляет уменьшение Т, а конечное значение Т понижается. Скорость изменения Т зависит от природы блескообразующих добавок. Т матовых осадков тоже уменьшается во времени, но медленнее. Отмечается, что факторы, увеличивающие блеск Ag-осадков, ускоряют уменьшение Т во времени. Установившееся значение Т большинства осадков Ag составляет ~ 50 *кг/мм²*. Показано, что Т осадков можно быстро понизить до установившегося значения путем многократного погружения в горячую воду. З. Соловьева

8655. **Изготовление деталей для микроволновой микроскопии с помощью гальванопластики. Дзулиани, Фаверо, Имаризио** (Sulla formazione galvanoplastica di componenti per la spettroscopia a microonde. Zuliani Guido, Favero, Paolo, Imarisio Giancarlo), Ricerca scient., 1956, **26**, № 8, 2544—2545 (итал.)

Стальные матрица хромируют, затем серебрят в р-ре состава (в *г/л*): AgCl 25, KCN 45, K_2CO_3 20; напряжение 5 *в*, $D_к = 0{,}3$ *а/дм²*, т-ра 25°. После серебрения производится меднение в электролите состава (в *г/л*): $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 50, H_2SO_4 50, желатина 0,1—0,3, гидрохинон 0,2, HCl 0,5, при напряжении 7—15 *в*; $D_к$ 40 *а/дм²*; т-ра 80—90°, при вращении катода со скоростью 30 об/мин. Я. Лапин

8656. **Цинковые и кадмиевые покрытия. Кателани** (Rivestimenti di zinco e di cadmio. Catelani Giorgio), Riv. mecc., 1956, **7**, № 145, 43—48 (итал.)

Описаны способы и технология нанесения Zn- и Cd-покрытий на листы, трубы, проволоку и др. изделия. Я. Лапин

8657. **Механизм блестящего никелирования. Берторелле, Беллобоно** (Sul meccanismo di elettrodeposizione del nichel lucido. Bertorelle E., Bellobono I. R.), Calvanotecnica, 1956, **7**, № 10, 255—261 (итал.)

Описан механизм блестящего никелирования, связанный с действием образующейся катодной пленки. Библ. 29 назв. Я. Лапин

8658. **Недостатки никелевых покрытий в конструкциях форсунок. Мёллер, Снелл** (Limitations of plated nickel in jet engine design. Moeller R. W., Snell W. A.), Techn. Prod. Amer. Electroplaters' Soc., 1956, 230—233 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 66689.

8659. **Электроосаждение хрома на титановые сплавы. Миссел** (Chromium plating of titanium alloys. Missel Leo), Techn. Proc. Amer. Electroplaters' Soc., 1956, 17—21 (англ.)

Изучены условия подготовки поверхности Ti-сплавов перед нанесением Cr-покрытий, обеспечивающие высокую сцепляемость и прочность на износ. Сцепляемость определялась методом вдавливания под нагрузкой стального шарика и микроскопич. исследованием образующегося излома, износ определялся на спец. машине. Показано, что оптимальная подготовка состоит в следующем: обработка до выделения NO_2 в р-ре состава (в объемн. ч.): HNO_3 3, HF 1, промывка, а затем хромирование в ванне, содержащей ~ 250 *г* $Cr_2(SO_4)_3$ при т-ре 55° и $D_к = 47{,}4$ *а/дм²*. Осаждение тонкого слоя Cu на сплав Ti с 5% Cr и 3% Al производится в электролите состава (в *г/л*): $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 225 + HF 10 *мл* (52%), при т-ре 99° и времени 30 сек. Еще лучшие результаты дает р-р состава (в *г/л*): $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 100, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 5 и HF (52%) 50 *мл*, при т-ре 99° в течение 60 сек. Соль Cu можно заменить с успехом на соль Zn. Сплав, содержащий 4% Mn + 4% Al или 6% Al + 4% V, покрывается хромом при погружении в р-р, состоящий из $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ 250 *г/л* и HF 50 *мл/л* (60%), при т-ре 99° на 20 мин. Присутствие соли тяжелого металла в р-ре ухудшает качество Cr-покрытия. Обработка этих сплавов в тех же р-рах, что и сплава Ti с 5% Cr и 3% Al, не дает качеств. результатов. З. Соловьева

8660. **Твердые и пористые хромовые покрытия. Судзуки** (硬質クロムメッキとポーラスクロムメッキ. 鈴木信利), 金屬表面技術, Киндзоку хёмэн гидзюцу, J. Metal Finish. Soc. Japan, 1957, **8**, № 4, 28—39 (японск.)

8661. **Защитно-декоративное хромирование в саморегулирующейся ванне. Соха** (Chromowanie ochronno-dekoracyjne w kapieli samosterujacej. Socha Jan), Przegl. mech., 1957, **16**, № 6, 232—234 (польск.)

Описано хромирование в ванне состава (в *г/л*): CrO_3 400, K_2SiF_6 18, $SrSO_4$ 1, $SrCrO_4$ 2,5, $K_2Cr_2O_7$ 10. Свойства этой ванны аналогичны свойствам ванны, описанной ранее (РЖХим, 1957, 55025). Увеличение конц-ии CrO_3 позволяет получать покрытия при более низких *D* и т-рах. Благодаря хорошей кроющей способности ванны можно получать качеств. покрытия изделий сложного профиля. Максим. ВТ ~ 24% и при *D* 40 *а/дм²* т-ры на ВТ практически не влияют. В. Левинсон

8662. **Применение «толчка» при хромировании в автоматизированном производстве. Стюарт** (Application of chromium strike to automatic plant. Stewart K. M. G.), Electroplat. and Metal Finish., 1957, **10**, № 2, 49 (англ.)

Описан способ загрузки деталей и автоматич. ступенчатый режим электролиза (толчок тока для покрытия всей поверхности и нормальный режим электролиза) при хромировании. З. Соловьева

8663. **Последние достижения в области нанесения покрытий на отдельные участки деталей для технических целей. Рубинстейн** (Some recent developments in selective, localized plating for engineering purposes. Bubinstein Marv), Techn. Prod. Amer. Electroplaters' Soc., 1956, 246—255 (англ.)

Рассматриваются применяемая аппаратура и приспособления, электролиты, свойства осадков, области применения этого способа и его преимущества. Отмечается, что в силу специфич. условий электролиза (высокой чистоты р-ров и непрерывного обновления его, высокой *D*, т-ры, беспрерывного удаления H_2 и т. д.) электролитич. осадки, полученные этим методом, превосходят по физ. и механич. свойствам обычные осадки, в частности, они менее пористы и хрупки, менее напряжены и часто более твердые. Этот способ применяется в настоящее время также для покрытия поверхности таких металлов, на которой трудно получить осадки с хорошей сцепляемостью обычным путем вследствие быстрого окисления поверхности (нержавеющая сталь, нихром, Al и его сплавы, Mg и его сплавы, Ti, Mo, W). З. Соловьева

8664. **Гальваническое покрытие крепежа и других мелких деталей. Петерс** (Das Galvanisieren von Schrauben und anderen Kleinteilen. Peters Werner), Draht, 1957, **8**, № 1, 7—13 (нем.)

Приведены требования, предъявляемые к качеству покрытия мелких деталей в зависимости от условий их эксплуатации, и указываются наиболее подходящие виды покрытий и их толщины. Дана сравнительная оценка коррозионной стойкости Zn- и Cd-покрытий. Подробно описаны технология и оборудование, применяемые при подготовительных операциях крепежа перед нанесением гальванич. покрытия: шлифование, полирование, обезжиривание, декапирование.

Указываются р-ры и приводятся режимы, используемые в различных странах для вышеперечисленных подготовительных операций. Я. Матлис

8665. Исследование на уменьшенных моделях непрерывных лент электролитической обработки поверхности листовой стали. Ферран (Expérimentation sur modèles réduits des trains continus pour le traitement électrolytique de surface des feuillards d'acier. Ferrand Louis), Mém. Soc. ingrs civils France, 1957, **110**, № 2, 85—108 (франц.; рез англ., нем., итал.)

Описана модель электролитич. ячейки для покрытия непрерывно движущейся ленты и приведены эксперим. результаты, полученные на модели, а именно, выход по току и по энергии в зависимости от скорости перемещения ленты и $D_к$ при электроосаждении Cr, Ni и Zn. Результаты хорошо согласуются с промышленными данными, что подтверждает пригодность модели для исследования. З. Соловьева

8666. О возможности применения покровных жидкостей для предотвращения улетучивания аммиака из аммиачных электролитов. Перцовский М. Л., Камкин В. Д., Ж. прикл. химии, 1957 **30**, № 8, 1258—1261

См. также РЖХим, 1957, 72220.

8667. Современный гальванический цех завода точного оптического оборудования.— (A modern plating shop for precision equipment.—), Metal Finish. J., 1957, 3, № 30, 243—246 (англ.)

8668. Исследования в области производства металлического натрия из амальгамы натрия. Влияние добавок азота и водорода на процесс электролиза. Окада, Ватанабэ, Токуда (ナトリウム．アマルガムより金屬ナトリウム製造に關する研究．第 9 報．窒素ガスおよび水素ガス吹込みの電解に及ぼす影響．岡田辰三，渡邊信淳，德田晋吾），京都大學工學研究所彙報，Кёто дайгаку когаку кэнкюсё ихо, 1956, **9**, март, 33—34 (японск.)

Металлический Na извлекался из расплава NaOH—NaBr—NaJ. При проведении опытов пользовались электролизером с вращающимся анодом. Полученный Na содержал довольно значительное кол-во Hg. CO_2, содержащийся в воздухе, вступая в р-цию с NaOH, образует Na_2CO_3. Металлич. Na в результате р-ции $NaOH + Na \rightleftarrows Na_2O + {}^1/_2H_2$ переходит в Na_2O. Во избежание образования Na_2CO_3 в расплав вдувают N_2, а во избежание образования Na_2O вдувают H_2. Вдувание N_2 хотя и не повышает ВТ Na, способствует уменьшению содержания Hg в металлич. Na. Скорость вдувания N_2 100—150 *см³/мин*, H_2 — 100—150 *см³/мин*. При вдувании H_2 со скоростью $>$ 400 *см³/мин* ВТ Na значительно увеличивается и достигает 90%. Вдувание H_2, равно как и вдувание N_2, уменьшает содержание Hg в Na. М. Гусев

8669. Явления рекристаллизации алюминия в алюминиевохлоридных ваннах. Мидорикава (鹽化アルミニウム浴におけるアルミニウム再結晶の一現象について，緑川林造），電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, **25**, № 1, 13—16, E2—E3 (японск.; рез. англ.)

Определялись оптимальные условия очистки Al путем рекристаллизации его из расплавленной ванны $AlCl_3$-NaCl-KCl или $AlCl_3$-NaCl эвтектич. состава. Исходным материалом служила Al-проволока. Две серии опытов, проведенных при 180—200° и 215—225°, показали, что растворимость Al повышается с уменьшением $AlCl_3$ в расплаве, а процесс рекристаллизации идет через образование субхлоридов Al^{2+} или Al^{+} по р-циям: $Al + 4Na_3AlCl_6 \rightleftarrows 3Na_4AlCl_6 + 2AlCl_3$ или $2Al + 3NaAlCl_4 \rightleftarrows 3NaAlCl_2 + 2AlCl_3$. Б. Лепинских

8670. Замечания к статье Г. В. Форсблома и Р. А. Сандлера «Содержание CO_2 в анодных газах как метод контроля процесса электролиза криолит-глиноземных расплавов». Нидеркорн И., Цвет. металлы, 1957, № 2, 83—84

В противоположность Г. В. Форсблому и Р. А. Сандлеру (РЖХим, 1957, 61184) автор считает сомнительной возможность взаимодействия CO_2 при электролизе с углем анода и растворенным в электролите натрием. По мнению автора, восстановление CO_2 до CO происходит растворенным в электролите алюминием (ионами Al^+). Б. Лепинских

8671. Исследования электролиза расплавленных солей титана. Часть I. Приготовление электролитической ванны из расплава. K_2TiF_6. Хасино, Каванэ, Окада (チタニウム鹽熔融鹽電解の基礎的研究．第1報．$K_2T_1F_6$ 熔融鹽電解浴の調整．端野朝康，河根誠，岡田辰三），電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1957, **25**, № 2, 63—69, E14—E15 (японск.; рез. англ.)

Описывается способ получения и подготовки K_2TiF_6 из ангидрида путем рекристаллизации в конц. HCl, просушивания $K_2TiF_6 \cdot H_2O$ в вакууме над P_2O_5 при комнатной т-ре, а LiCl рекомендуется получать хлоридным методом, позволяющим полностью удалить ионы Fe. Б. Лепинских

8672. Приготовление дисперсии висмут-торий из электролитического тория. Сиберт, Штайнберг, Тайтель (Preparation of thorium bismuth dispersions from electrolytic thorium. Sibert M. E., Steinberg M. A., Teitel R. J.), J. Electrichem. Soc., 1957, **104**, № 6, 374—378 (англ.)

Изучены различные способы приготовления дисперсии Th_3Bi_5 в жидком Bi с использованием электролитич. Th; последний осаждался из расплава NaCl или другого хлорида щел. металла, содержащего $ThCl_4$, в инертной атмосфере. Показано, что удовлетворительные дисперсии (по размеру и форме зерен) получаются как при непосредственном осаждении Th на катод из расплавленного Bi, так и при осаждении Th на твердый катод, с которого Th затем снимается и без отмывания электролита добавляется к расплавленному Bi. Отмечается, что 1-й способ экономичнее для получения больших кол-в дисперсии, а 2-й — в лабор. масштабе. Для получения тонких и равномерных частиц Th необходимо применять высокую *D*, миним. т-ру и высокую конц-ию Th. Необходимо интенсивное механич. перемешивание при получении Th и смешении его с Bi. Размер частиц Th_3Bi_5 уменьшается с увеличением т-ры и увеличением времени дисперсии или перемешивания. Добавки посторонних солей к электролиту или механич. смеси влияют мало. Можно приготовить дисперсии, содержащие до 50% Th_3Bi_5, в зависимости от условий. Размер частиц 5—1000 μ. З. Соловьева

8673 П. Синтез перекиси водорода с помощью тлеющего разряда. Найто, Като (無聲放電に依る過酸化水素の合成法．內藤虎二郎，加藤龍夫). Японск. пат. 2025, 26.03.55

Берется смесь водорода и кислорода, к ней добавляется небольшое кол-во паров C_6H_6, пропускают электрич. ток и производят тлеющий разряд. Добавление паров C_6H_6 к газовой смеси в кол-ве 0,0001—0,1 от общего объема газовой смеси дает возможность избежать образования O_3, почти в 5 раз увеличивает выход H_2O_2 и значительно сокращает расход электроэнергии. Пример. 50 стеклянных соосных цилиндрич. разрядных трубок диам. 6 *см* и длиной 50 *см* соединяют параллельно в 2 ряда, пропускают через них смешанный газ, состоящий из 95% водорода и 5% кислорода (по весу), со скоростью 10 *м³/час*. Этот смешанный газ подразделяют на 2 потока и часть потока насыщают парами C_6H_6 из расчета 1 ч. паров на 2000 ч. смешанного газа, для чего этот газ при комнатной т-ре

пропускают через р-р C_6H_6. После насыщения парами C_6H_6 эту часть потока смешанного газа вводят в общий его поток. Затем через разрядные трубки пропускают электрич. ток напряжением 12 000 *в*, частотой 50 *гц* и спустя 1 час получают 1,25 *кг* чистой H_2O_2. Расход электрич. тока составляет 10 *квт-ч*.

В. Зломанов

8674 П. **Получение сероводорода из магнитного колчедана. Такэбэ** (磁硫鉄鑛より硫化水素を製造する方法. 建部敏雄), [日本鑛業株式會社, Нихон когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1573, 9.03.55

В качестве электролита употребляется р-р H_2SO_4 (низкой конц-ии), в качестве катода используют магнитный колчедан. При электролизе постоянным или переменным током H_2SO_4 выделяется водород. Водород в момент образования активирует магнитный колчедан, в результате чего последний реагирует с H_2SO_4 с образованием H_2S. Этот способ дает возможность получать довольно большое кол-во H_2S в промышленных масштабах из магнитного колчедана и из других аналогичных ему материалов, которые до сих пор не использовались для получения H_2S вследствие того, что они почти не поддаются обработке их к-той. Кроме того, плотность тока, необходимая для получения H_2S указанным методом, весьма невелика, а выход H_2S по току высокий (70—100%), что дает возможность получать дешевый H_2S.

В. Зломанов

8675 П. **Получение нитрата церия. Курода, Окабэ** (硝酸セリウムの製造法. 黒田正, 岡部美夫) [工業技術院長, [Когё гидзюцуинтё]. Японск. пат. 1578, 9.03.55

Установка для получения $Ce(NO_3)_3$ состоит из U-образной кварцевой трубки, электроды — Pt или графит. В нижней части трубки находится отверстие для спуска электролита. В трубки заливается конц. электролит — слабокислый, почти нейтр. р-р какого-либо нитрата редкоземельного элемента, содержащий Cl^{4+}. Электролиз ведется постоянным током. В анодном пространстве постепенно образуется HNO_3 и кислотность р-ра повышается. Для того, чтобы избежать повышения кислотности р-ра добавками NH_4OH, поддерживают pH р-ра на уровне 4,5—5,8. При комнатной т-ре в этом случае осадок основного нитрата Ce (I) не выпадает. В катодном пространстве образуется гидроокись Ce, которая вследствие незначительной первоначальной кислотности р-ра растворяется, но затем постепенно р-р нейтрализуется и при электролизе т-ра р-ра повышается до 75° и выше и в катодном пространстве происходит гидролиз Ce и выпадает осадок основного I. Так как нижняя часть трубки значительно уже, чем верхняя, то т-ра р-ра, находящегося здесь, быстро повышается и р-р начинает кипеть, в результате чего образуются пузырьки воздуха и р-р хорошо перемешивается. Когда выпадет определенное кол-во осадка I, при помощи переключателя полюса меняются и анодное пространство, где до этого момента имело место образование HNO_3 из водн. р-ра NH_3 и где гидроокись Ce вследствие нейтр-ции HNO_3 не выпадала, теперь, после переключения полюсов, превращается в катодное пространство и здесь начинает выпадать осадок основного I. Катодное же пространство после переключения полюсов становится анодным пространством, и путем добавления соответствующего кол-ва водн. р-ра NH_3 можно поддерживать необходимое pH и предотвратить вторичное растворение осадка I. Изменяя таким образом в течение соответствующего времени полюса, можно получить осадок основного I как на катоде, так и на аноде. Отработанный р-р сливается через кран в нижней части U-образной трубки. Пример. Электролит — 1,5 *л* р-ра нитратов редкоземельных элементов (окислы редкоземельных элементов 300 *г*, CeO_2 65%) — подогрели электрич. током напряжением 75 *в* и силой 5*а* до 80°. В качестве электродов использовали Pt-пластинки, время электролиза 20 мин., ВТ 95% (по содержанию CeO_2 в осадке к CeO_2 в р-ре), чистота I 99%. Полученный осадок I растворили в конц. HNO_3, нейтрализовали NH_3. Процесс электролиза повторили, как об этом было сказано выше, несколько раз и после 3 раза получили осадок желтоватого цвета с содержанием основного I > 99,9.

В. Зломанов

8676 П. **Метод и состав для очистки контейнеров, содержащих алюминий и олово. Данкан** (Method of and composition for cleaning containers containing aluminium and tin. Duncan Ira J.) [Detrex Corp.]. Пат. США 2748035, 29.05.56

Контейнеры, имеющие поверхность из Al, Sn или их окислов, предлагается погружать в кипящий водн. р-р состава (в вес.%): хромат щел. металла 3—8, силикат щел. металла 4—20, феррицианиды 2—8. Р-р может содержать 45—52 вес.% Na_2CO_3.

В. Шацкий

8677 П. **Электролитический способ получения алюминия. Ито** (Electrolytic method of producing aluminum. Itoh Kiichi). Пат. США 2742414, 17.04.56

При электролизе криолит-глиноземных расплавов рекомендуется добавлять к электролиту нитриевый или алюмонатриевый борфторид [$AlOBF_4 \cdot 2NaBF_4$; $AlOBF_4 \cdot NaBF_4$; или $Al_2Na_3O_3(BF_4)_3$], который повышает растворимость Al_2O_3 в электролите и понижает т-ру процесса до 750°. Предлагается электролит состава (в %): Al_2O_3 15—30, криолит 50—80, борфторид 5—20.

Б. Лепинских

См. также: Контроль электролита щел. аккумуляторов 7650. Осаждение металлов током переменной полярности 7300. Определение: Ni в ваннах никелирования 7610; H_2SO_4 в ваннах меднения 7624. Прибор для измерения конц-ии электролитов 7770. Потенциостатич. исследование электрохимич. полировки железа в хлорной кислоте 7301. Электроокисление H_2SO_4 7316. Электролиз расплавов 7317

КЕРАМИКА. СТЕКЛО. ВЯЖУЩИЕ ВЕЩЕСТВА. БЕТОНЫ

Общие вопросы

Редакторы *П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

8678. **Исследование процесса химической (щелочной) активизации нефелинового концентрата и изучение его спекания с известняком. Сообщение I. Исследование процесса щелочной обработки нефелинового концентрата. Манвелян М. Г., Саядян А. Г.,** Изв. АН АрмССР, Сер. хим. н., 1957, 10, № 1, 21—35 (рез. арм.)

Исследованы процессы обработки нефелинового концентрата (НК) р-рами NaOH с целью установления оптимальных возможностей активизации НК при его спекании с известняком. Установлено, что при щел. обработке НК частично разлагается, в основном отщепляя SiO_2, причем по мере увеличения т-ры, продолжительности процесса и конц-ии щел. р-ра кол-во отщепленной SiO_2 повышается. Так, при 350 *г/л* NaOH, 240° и 10 час. продолжительности процесса мол. отношение SiO_2/Al_2O_3 в р-ре равно 25,8. При обработке НК р-ром NaOH хим. р-ции протекают по следующей схеме: вначале разлагается альбит, затем в р-цию вступает нефелин. При этом незначительные переходы Al_2O_3 в р-р объясняются процессами глубокого разложения алюмосиликата. С повышением т-ры и конц-ии щел. р-ра и увеличением продолжительности процесса имеет место также р-ция между силикатом и алюминатом Na в р-ре.

Е. Штейн

8679. Лабораторные опыты по окислению примесей техасского сланца. Стоун (Laboratory tests on the oxidation characteristics of a Texas shale. Stone Robert L.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 5, 172—173 (англ.)

Поведение при нагревании техасского сланца, содержавшего гипс и органич. примеси, было изучено методом дифференциально-термич. анализа до 660° в среде O_2, от 660 до 1030° — в среде N_2. На кривой ясно виден эндотермич. эффект разложения гипса и экзотермич. пики выгорания С. Был изучен также процесс выгорания С в зависимости от длительности выдержки образцов (до 7 час.) при 593, 760 и 843°; при 843° было определено влияние качества поверхности цилиндрич. образцов диам. 50, длиной 50 *мм* на скорость выгорания С. Выгорание оценивалось по глубине окисления. Опыты показали, что выгорание С через шероховатую поверхность происходит быстрее. При обжиге изделий из сланца рекомендовано поддерживать окислительную среду в интервале 760—870° в течение > 6 час. (в промышленных печах 10—12 час.). В. Злочевский

8680. О стабильности соединения $ZrSiO_4$ при высокой температуре. Кокко, Шромек (Sulla stabilità del composto $ZrSiO_4$ ad elevata temperatura. Cocco Antonio, Schromek Nora), Ceramica, 1957, 12, № 8, 45—48 (итал.)

В ин-те прикладной химии Триестинского университета было произведено исследование синтеза $ZrSiO_4$ при высоких т-рах из х. ч. ZrO_2 и SiO_2. Синтез производили путем 6 часового смешения компонентов в агатовой ступке с последующей формовкой пластинок, выдержкой их в криптоловой печи при 1620—1740° (± 20°) в течение 6—35 час. и закалкой в воде. Микроскопич. и рентгенографич. изучение продуктов р-ции показало, что $ZrSiO_4$ стабилен при т-рах $> 1538°$ и лишь при 1720° (±20°) он разлагается на ZrO_2 и стекло; присутствия кристобалита в продукте разложения не обнаружено. С. Глебов

8681. Разрыхление огнеупорных глин отложением углерода при диссоциации окиси углерода в контакте с железистыми компонентами. Летор, Шёндёрфер (La désagrégation des argiles réfractaires par dépôt expansif de carbone dû à la dissociation de l'oxyde de carbone au contact d'éléments ferrugineux. Letort Y., Schoendoerffer, m-lle), Bull. Soc. franç céram., 1957, № 34, 29—40. Discuss., 41—42 (франц.; рез. англ., нем.)

Изучено каталитич. действие железистых примесей глин в виде Fe_2O_3 или Fe (природных или добавленных) на разрушение 2 видов огнеупорных глин, сырых и обожженных при 450—1500°. Одна из глин содержала (в вес. %): Al_2O_3 43,7, Fe_2O_3 1,47, другая Al_2O_3 36,2, Fe_2O_3 1,43. Образцы глин помещали в электропечь с кварцевой трубой, через которую со скоростью 2 *л/час* пропускали струю CO в течение 100 час. при 450°. Результаты изучения поведения образцов показали, что во всех случаях, когда наблюдалось разрушение образцов от диссоциации CO, в образцах было обнаружено наличие Fe_2O_3. Когда в образцах присутствовало металлич. Fe, диссоциация CO была ничтожна. Каталитич. действие Fe_2O_3 на диссоциацию CO слабо у глин, обожженных ниже 750°, и сильно для обожженных между 750—1200°. Обжиг выше 1300° снова ослабляет каталитич. действие Fe_2O_3, по-видимому, за счет диффузии Fe_2O_3 внутрь иголок муллита и образования на них защитной пленки из железистого стекла. При обжиге $> 1300°$ повышенное содержание Fe_2O_3 (до 6%) в глинах безопасно.

А. Говоров

8682. Действие соды на глину. Дал (De inwerking van soda op klei. Dal P. H.), Klei, 1957, 7, № 4, 143—165; № 5, 183—193 (гол.)

Потенциометрическое титрование Na_2CO_3 (I) водн. глиняных суспензий по методу Баркер — Труога (Bull. Amer. Ceram. Soc., 1942, 21, 263) не дает достоверных значений для кол-ва I, которое необходимо ввести в данную глину для улучшения ее перерабатываемости. Кол-во р-ра I, требуемого для приведения водн. суспензии глины к определенному pH, как показали опыты, зависело от конц-ии суспензии. Кривые зависимости pH (в пределах 4—8) от lg-степени разбавления суспензии имели S-образную форму для фарфоровой глины и параболич. для бентонита и каолинов цетлицкого и комового. Найдено, что в присутствии солей положение точки перегиба или перелома кривой титрования было при одном и том же кол-ве I в зависимости от сорта глины, но независимо от вида соли и конц-ии глиняной суспензии. Потенциометрич. титрование I суспензии фарфоровой глины 1 : 4 в присутствии 1 н. Na_2SO_4 и 1 н. NaCl дало близко совпадающие кривые с точками перегиба кривых при одном и том же pH = 6,1. Конц-ия суспензий имела большое влияние на ход кривых титрования в том смысле, что для каждого кол-ва I достигалась величина pH тем более высокая, чем больше было разбавление суспензии, но положение точки перегиба кривой не менялось. Добавление соли, по мнению автора, не исключало гидролиза. Для каждого сорта глины необходимо предварительное определение оптимальной конц-ии суспензии. Предлагаемый способ не универсален, но оказался пригодным для нидерландских глин.

К. Герцфельд

8683. Новое в изучении искусственного кварца. Такэда (人工水晶の進歩. 武田秋津), 地球科學 Тикю кагаку, Earth Sci., 1957, № 33, 12—18 (японск.)

8684. Полевошпато-кварцевые пески и граниты Грузии как новый вид сырья тонкокерамической промышленности. Какабадзе Н. А., Саркисова М. Г., Рудина З. Б. (საქართველოს მინდვრისშპატოვანი კვარცის ქვიშები და გრანიტები, როგორც ფაქიზი კერამიკის წარმოების ნედლეულის ახალი სახე. კაკაბაძე ნ., სარქისოვა მ., რუდინა ზ.), საქ. სსრ მეცნ. აკად. მოამბე, Сообщ. АН ГрузССР, 1957, 18, № 2, 167—174

8685 П. Производство силиката натрия. Кувата, Сугахара (珪酸ソーダ製造法. 桑田勉, 菅原勇次郎). Японск. пат. 9320, 21.12.55

Кислые глины или глины, близкие к ним по своему хим. составу, обрабатывают сильными неорганич. к-тами, удаляя при этом все или почти все хим. в-ва, входящие в состав глин, за исключением SiO_2; таким образом получают свободный активный SiO_2. На полученный активный SiO_2 воздействуют щелочью в такой степени, чтобы он не растворился в ней, в результате чего образуются соли щел. металлов поликремневой к-ты. Для получения силиката натрия добавляют к свободному активному SiO_2, после его просушки и снижения содержания в нем влаги до 15%, конц. водн. р-р NaOH, тщательно перемешивают и в результате теплоты р-ции получают без подогрева извне силикат натрия. Примеры. 1. К 2 *кг* активного SiO_2, полученного из кислых глин, обработанных сильными неорганич. к-тами методом, указанным в пат. 178485, с влажностью 10%, добавили 20%-ный водн. р-р NaOH и все это хорошо перемешали. Т-ра р-ра вследствие теплоты р-ции поднялась с 15 до 28°, в результате чего образовался силикат натрия. Показана зависимость выхода силиката натрия от продолжительности р-ции и времени подогрева при 96—98°. 2. 284 *г* SiO_2, полученного методом, указанным в примере 1-ом, с влажностью до 2% поместили в мензурку емк. 500 *см*³, добавили 250 *см*³ 50%-ного р-ра NaOH и перемешали. Т-ра р-ра поднялась с 15 до 45°. Когда спустя 20 час. SiO_2 полностью растворился, добавили 400 *см*³ воды,

профильтровали и получили силикат натрия следующего хим. состава: Na_2O 16,8 *г* на 100 *см*, SiO_2 45,4 *г* на 100 *см*³, мол. отношение SiO_2/Na_2O 2,78.
В. Зломанов

См. также: История 6819

Керамика. Полупроводники

Редакторы *С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова*

8686. **Некоторые приложения статистики в области керамики. Джеймс** (Some applications of statistics in the ceramic field. James Glenn D.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 8, 310—312 (англ.)

8687. **Ядерная физика и керамика. Майер** (Kernphysik und Keramik. Mayer H.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1957, 34, № 6, 179—183 (нем.)

Рассматриваются новые направления в развитии керамики как науки в связи с успехами в области ядерной физики. Указывается, что дальнейшие успехи в этой области могут быть достигнуты только при совместной работе керамиков и физиков. Ядерная физика позволила использовать для исследования силикатов 2 группы новых методов: к 1-й группе относятся методы, позволяющие изучать статич. атомное состояние структуры, а ко 2-й — методы, позволяющие детально проследить динамич. процессы, протекающие в пространстве и во времени. Эти методы уже нашли широкое применение в изучении силикатов. Их дальнейшее развитие и использование позволит более глубоко исследовать структуру керамики и процессы ее изготовления. Г. Масленникова

8688. **Измерение модуля упругости тонкокерамического черепка и глазурей акустическим методом при высоких температурах. Гурвич А. С.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та строит. керамики, 1957, вып. 12, 157—169

Модуль упругости (МУ) керамич. материалов вычислялся по резонансной частоте изгибных колебаний стержней длиной 100—105 *мм* и шириной 6—9 *мм*, которые подвешивались в горизонтальном положении внутри электрич. печи на петлях из нихромовой проволоки диам. 0,03 *мм*. Концы одной петли прикреплялись к подвижной системе электродинамич. преобразователя-возбудителя, концы другой — к преобразователю-приемнику. Нагрев образца при измерениях осуществлялся ступенчато по 25—50—100°. Приводятся графики зависимости от т-ры обожженных и необожженных образов фаянса, полуфарфора и фарфора. Для всех трех обожженных материалов характерно резкое увеличение МУ при т-рах ~ 600°, которое связано с превращением β-кварца в α-кварц. МУ глазурей изучался на таких же стержнях, которые получались отливкой в лодочках со шлифовкой последних и доведением стержней до необходимых размеров. Для изучения были взяты 5 бессвинцовых глазурей с различной устойчивостью к цеку. Значения МУ всех 5 глазурей оказались весьма близкими между собой. При т-рах размягчения МУ глазури резко падает, а декремент затухания резко увеличивается. Для всех глазурей отмечена аномальная зависимость декремента затухания при 200—300°, обусловленная, вероятно, релаксационными процессами. С. Туманов

8689. **Физико-химические основы вакуумирования глин и керамических масс. Будников П. П., Альперович И. А.** В сб.: Физ.-хим. основы керамики, М., Промстройиздат, 1956, 66—94

Изложена физ.-хим. теория вакуумирования глин и керамич. масс. Многие процессы вакуумирования авторы объясняют с помощью современной теории поверхностных явлений, лежащих в основе учения дисперсных систем. Ряд положений и ф-л теории процесса флотации минералов можно перенести в физ.-хим. теории процесса вакуумирования глинистых минер. частиц, так как в основе этих процессов лежат сходные физ.-хим. явления, происходящие на границах раздела твердой, жидкой и газовой фаз. Разобраны физ.-хим. явления, происходящие при вакуумировании масс в вакуум-камере ленточного пресса. Л. Плотников

8690. **Силиконы в керамике. Тайковский** (Silicones in the ceramic field. Tajkowski E. G.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 6, 222—224 (англ.)

Силиконы получаются при полимеризации простых кремнийорганич. соединений. Напр., при р-ции $(CH_3)_2SiCl_2$ с водой образуется $(CH_3)_2Si(OH)_2$. Последнее соединение способно полимеризоваться с образованием цепочек $—O—Si(CH_3)_2—O—Si(CH_3)_2—$. Эти цепи могут снова полимеризоваться с заменой двух радикалов соседних цепочек на общий кислород и с образованием трехмерной сетки. Структура такого полимера напоминает структуру кварца, в которой атомы O и Si образуют сетку, причем каждый атом Si соединен с 4 атомами O, а каждый атом O с 2 атомами Si. Силиконы имеют широкое применение в керамике. Они используются для улучшения поверхности стеклянных изделий, в качестве смазочных масел, выдерживающих высокие т-ры во время работы (300—330° в течение 24 час.), для смазки форм при литье, в качестве покрытий для изоляторов, улучшающих их изоляционные свойства, и т. д. В. Кушаковский

8691. **Сравнительный метод для определения теплопроводности керамических материалов. Классе, Хейну, Хейн** (Vergleichsverfahren zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit keramischer Werkstoffe. Klasse F., Heinz A., Hein J.), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1957, 34, № 6, 183—189 (нем.)

Описан очень простой сравнительный метод для определения теплопроводности керамич. материалов. Теплопроводность определяется путем измерения разности т-р двух последовательно расположенных тел (эталона и исследуемого образца) при постоянном тепловом потоке, причем потери тепла через боковые стенки исключаются калибровкой прибора. Воспроизводимость измерений является удовлетворительной. Относительная точность метода ±2% измеренной величины. Аппаратурное оформление метода очень простое. Источником тепла служит платиновая спираль диам. 103 *мм*, закрытая платиновой пластиной того же диаметра. На пластине помещается испытуемый образец, на него — эталон, а сверху — экран. Все 3 тела представляют собой цилиндры с отшлифованными плоско-параллельными основаниями диам. 100 *мм* и высотой 25 *мм*. Эталон и экран изготовляются из одинакового материала. В качестве эталона были использованы электрофарфор и спец. высокоглиноземистые изделия. Т-ра измерялась в центре оснований цилиндров. Описанным методом определена теплопроводность в интервале т-р 400—1050° динасовых, шамотных, муллитовых, форстеритовых и магнезитовых огнеупоров. В. Кушаковский

8692. **Электрофарфоровые изоляторы. Танака** (磁器絶縁材料の展望. 田中裕), 材料試験, Дзайрё сикэн, J. Japan. Soc. Test. Mater, 1957, 6, № 41, 112—117 (японск.)

Обзор.

8693. **Влияние изменений состава на физические и электрические свойства никелевого феррита. Блум, Знеймер** (Physical and electrical properties of a nickel ferrite as affected by compositional changes. Blum S. L., Zneimer J. E.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, 40, № 6, 208—211 (англ.)

Изучено влияние добавки CoO и содержания NiO на микроволновые свойства (ферромагнитный резонанс) феррита типа $NiFe_2O_4$, применяемого в диапазоне частот 10 000 *Мгц*, а также влияние содержания NiO и условий обжига на уд. электросопротивление этого феррита. CoO добавлялась за счет NiO по ф-ле: $CoO_\alpha \cdot NiO_{1-\alpha} \cdot Fe_2O_3$, где α изменялось от 0 до 0,05 моля. Содержание NiO изменялось соответственно ф-ле $NiO(Fe_2O_3)x$, где x варьировалось от 0,7 до 1,1 моля. Электросопротивление ϱ измерялось на образцах размерами $0{,}1 \times 0{,}1 \times 0{,}5$ *дм*, покрытых с торцов серебром. Обжиг ферритов с различным содержанием NiO производился при 1150 и 1250° в атмосфере воздуха и кислорода. ϱ ферритов с избытком NiO, обожженых на воздухе при 1150°, на 10^3 *ом. см* выше ϱ ферритов, обожженых при 1250°, что объясняется большей пористостью первых, облегчающей присоединение кислорода при охлаждении. При переходе к избытку Fe ϱ резко падает, что объясняется, предположительно, восстановлением Fe^{3+} до Fe^{2+} и повышением обменной проводимости. Обжиг ферритов с избытком NiO в атмосфере O_2 при 1250° дает повышение ϱ приблизительно в 1000 раз вследствие уменьшения потерь O_2 (восстановления до Fe^{2+}). С увеличением избытка Fe и обжига в атмосфере O_2 при 1250° ϱ резко падает, при 1150° — возрастает, что также объясняется различной способностью присоединять кислород при охлаждении вследствие различной плотности. В зависимости от состава, т-ры и атмосферы обжига ϱ может меняться от 10 до 10^6 *ом. см.*

Б. Сумм

8694. **Изучение ферритов. X. Микроструктура магнитсодержащих составов ферритов: 2 $FeO \cdot TiO_2$, $2FeO \cdot ZrO_2$, As_2O_3 и Bi_2O_3. Т а к э и, С у г и м о т о, Х и с и н у м а** (酸化金属磁氣材料の研究. 第十報. O·P 磁石に $2FeO \cdot TiO_2$, $2FeO \cdot ZrO_2$, As_2O_3, Bi_2O_3 を添加した場合の顯微鏡組織. 武井武, 杉本光男, 菱 沼勉), 科學研究所報告, Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1956, 32, № 4, 106—111 (японск.)

Часть IX см. РЖХим, 1957, 35099.

8695. **Применение многоканальных туннельных печей в керамическом производстве. М а с ь е** (Utilisation des fours à passages en céramique. M a s s i e y e J.), Ind. céram., 1957, № 487, 187—195. Discuss., 195—196 (франц.)

Описаны принцип действия, устройство и области применения многоканальных туннельных печей (МТП) системы Gottignies; приведено сравнение МТП с периодич. и туннельными. МТП — туннельные печи непрерывного действия, в которых вместо одного канала для обжига продукции имеется от 4 до 48 небольших каналов для раздельного обжига малогабаритных изделий; у большинства построенных МТП число каналов 16—36; проектируются МТП на 56 каналов. Обжиг может производиться во всех каналах в одном направлении либо в половине каналов в одном, а во второй — в противоположном направлении. Благодаря этому тепло, отдаваемое изделиями при охлаждении, используется в соседних каналах для подогрева изделий, направляемых в зону обжига. При двустороннем движении печи снабжаются двумя толкателями. Сравнение МТП с обычными туннельными печами (ТП) обнаружило увеличение выхода продукции 1 сорта (до 75% против 65% у обычных ТП), сокращение площади и протяженности транспортировки изделий.

В. Злочевский

8696. **Рациональный уход за оборудованием снижает эксплуатационные расходы. М а л о н и** (Effective maintenance lowers operating costs. M a l o n e y W. G.), Ceramic Age, 1957, 69, № 1, 16—19, 32—34 (англ.)

Рассмотрен вопрос о рациональной смазке оборудования. Даны рекомендации по составлению графиков, организации смазочного хозяйства и выбору сортов и сроков смазки.

В. Злочевский

8697. **Влияние добавки угольного сланца на керамические свойства пластичного глиняного сырья. Б а р а б а с ь, М ы ш и щ и н** (Wpływ dodatku łupku węglowego na własności ceramiczne surowców ilastych. B a r a b a ś A n d r z e j, M y s z c z y s z y n C z e s ł a w), Mater. budowl., 1957, 12, № 8, 247—251 (польск.)

При добыче угля из шахт Хваловице и Конкордия (ПНР) получается значительное кол-во отходов угольных сланцев (УС), имеющих теплотворную способность (соответственно) 1793 и 434 *ккал/кг*. Были проведены лабор. и промышленные опыты добавки 20—60% УС к двум разновидностям пластичных кирпичных глин с целью снижения их чувствительности к сушке и одновременно уменьшения расхода топлива на обжиг кирпича за счет выгорающих в-в УС. Добавка УС благоприятно сказалась на чувствительности глин к сушке и на сокращении срока сушки. Наилучшие результаты получены при отощении пластичных глин смесью УС (10—15%) и песка (20—25%). Добавка УС благоприятно сказывается также на ускорении хода огня в кольцевых печах (10 рядков за 12 час. вместо 5—6 рядков при обжиге дырчатого кирпича без добавок) и на экономии топлива. Качество дырчатого кирпича, изготовленного из глин с добавкой УС, не снижается при условии предварительного помола сланца до зерна < 4 *мм*.

С. Глебов

8698. **Новый способ для ограничения вредного влияния изв стковых включений в кирпичной глине. К а л л а у н е р** (Ein neues Verfahren zur Begrenzung der schädlichen Wirkung von Lößpuppen im Ziegellehm. K a l l a u n e r O t a k a r), Silikattechnik, 1957, 8, № 1, 23 (нем.)

Способ, проверенный в лабор. условиях, состоит в том, что над остывающими в печи обожженными изделиями при т-ре 550° пропускают влажный CO_2. Образующаяся при обжиге CaO переходит в $CaCO_3$, не растворяющийся в воде и не увеличивающийся в объеме. $Ca(OH)_2$ не образуется, т. к. процесс обработки изделий протекает выше т-ры его диссоциации. Подчеркивается простота применения способа при работе, как на периодических, так и на кольцевых печах. В последних предлагается часть дымовых газов отводить из остывающих камер в те, где т-ра еще $> 550°$.

А. Мошкина

8699. **Морозостойкость черепицы в лабораторных условиях и на практике. А м р е й н** (Die Frostbeständigkeit von Dachziegeln im Frostkasten und in der Praxis. A m r e i n E.), Schweiz. Tonwaren-Ind., 1957, 60, № 7, 3—5 (нем.)

Описаны различные виды разрушения черепицы при замораживании и причины их возникновения.

С. Панич

8700. **Некоторые факторы, влияющие на изменение физико-механических свойств черепка из лёссовидных суглинков. Н а г о р н ы й А. И., Х о х о л ь к о в а Л. А.**, Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии и обогащения, стройматериалов, 1956, № 8, 79—89 (рез. казах.)

8701. **Изменение водопоглощения и морозостойкости строительного кирпича при нанесении на него кремнеорганических соединений. Ж и г а л к о в и ч В. Ф., Ш т а л ь В. В.**, Сб. научн. работ Н.-и. ин-т стройматериалов М-ва пром-сти строит. материалов БССР, 1957, вып. 5, 68—75

Исследовано влияние на водопоглощение и морозоустойчивость (или погодоустойчивость) силикатного кирпича Климовичского з-да № 2 и обожженных на

700° и 900° глин Полоцкого, Волковысского и Витебского месторождений многократного покрытия (до 5 раз) 5%-ным р-ром метилтрихлорсилана (CH_3SiCl_3) в силане. Установлено значительное снижение водопоглощения (до 60%), сопровождающееся улучшением морозостойкости, при пятикратном покрытии (соответствующем расходу 10—20 *г* CH_3SiCl_3 на 1 *м*²).

М. Карапетьянц

8702. **Изготовление стеновых блоков на базе вибропомола. Из практики предприятий Белоруссии. Кушкевич В.**, Строит. материалы, 1957, № 7, 10—12

Приводится технологич. схема произ-ва стеновых блоков из местных вяжущих, содержащих тонкомолотую известь (20—40%) и активные минер. добавки (80—60%) — кирпичный щебень и очажные остатки кольцевых печей. В качестве заполнителей употребляются кирпичный щебень и крупно- или среднезернистый песок. При применении витебской магнезиальной извести с активностью (по CaO) 30—45% и местного гидравлич. вяжущего Гродненского комбината активностью 16% (карбонатные суглинки и мел в соотношении 3 : 7, обожженные при 950—1000°) с кирпичным щебнем и песком в качестве заполнителя были получены блоки марок «25»—«50», выдержавшие 15 циклов испытаний на морозостойкость и имеющие водопоглощение 10—14%. Наиболее эффективным оказался следующий метод твердения: выдерживание во влажной среде 48 час., подъем т-ры в пропарочной камере до 75—80° в течение 4—8 час. и выдержка при этой т-ре 8—14 час. При естественном вызревании прочность изделий уменьшается в 2—3 раза. Приведены обобщенные данные о работе некоторых цехов по произ-ву стеновых камней при сменной производительности вибромельниц М-200 1200—1700 *кг* и станка СМ-524 350—500 шт. В процессе эксплуатации оборудования были осуществлены некоторые изменения, удлиняющие срок службы оборудования и улучшающие условия труда. Напр., при ремонте вибромельниц приваривали снизу обечаек (на ⅓ их поверхности) подбрюшины на 3—5 *мм* Fe, что удлиняло срок службы отремонтированных вибромельниц по сравнению с новыми в 3 раза; механизировали процесс допрессовки стеновых блоков на станке СМ-524, установили глушители для вибромельниц — ящики с двойными стенками, дозатор вибропомольной установки соединили с электромотором жесткой муфтой, что обеспечило устойчивую работу.

В. Кушаковский

8703. **Сушка — узкое место в кирпичной промышленности. Шульц** (Trocknung — der Engpaß der Ziegelindustrie. Schulz Erich), Bauzeitung (DDR), 1956, 10, № 19, 562—566 (нем.)

Обзор. Разбираются сушилки, применяемые в кирпичной пром-сти. Наиболее целесообразными считаются искусств. сушилки: камерные (продолжительность сушки > 24—36 час.), туннельные и люлечные (< 24—36 час.). Для повышения производительности з-дов, располагающих сушильными сараями, рекомендуется в состав сырья вводить добавки, позволяющие снизить т-ру замерзания воды: NaCl (17 *кг* на 1000 шт. полнотелого кирпича) и $CaCl_2$ (2,5—3% по отношению к весу глины); для з-дов с надпечными сушилками рекомендуется установка одного или нескольких передвижных вентиляторов производительностью 15 000 *м*³/*час*.

П. Беренштейн

8704. **Облицовочные глазурованные плиты в Чехословакии. Шулико Л. Ф.**, Стекло и керамика, 1957, № 6, 26—28

Описывается процесс изготовления облицовочных глазурованных плиток на двух крупнейших з-дах Чехословакии «Рако» и «Горная Бриза». Анализ работы з-дов показал, что небольшой процент брака в произ-ве и высокое качество продукции обусловлено: использованием масс, отощаемых не кварцем, а обожженным каолином, и содержащих пониженное кол-во пластичных материалов; применением борных глазурей, хорошо согласованных с черепком по коэф. расширения; применением муфельных туннельных печей, позволяющих осуществлять бескапсельный обжиг плиток в горизонтальном положении в тонкостенных открытых кассетах; применением огнеупорного припаса высокого качества; вылеживанием пресс-порошка; хорошо организованным контролем за качеством сырья; стабильностью составов масс; качеством шликеров, глазурей; стабильностью тепловых режимов.

Г. Масленникова

8705. **Перемешивание глиняных масс под вакуумом. Саваи, Умэя** (真空土練について。澤井郁太郎, 梅屋薫), 材料試験, Дзайрё сикэн, J. Japan. Soc. Test. Mater, 1956, 5, № 28, 2—9 (японск.)

Обзор. Библ. 81 назв. И. Михайлова

8706. **Доклад о работах научно-технической комиссии объединения европейской огнеупорной промышленности. Савьоли, Конопицкий, Летор** (Bericht über die Arbeiten der technisch-wissenschaftlichen Kommission der PRE (Vereinigung der europäischen Feuerfest-Industrie). Savioli F., Konopicky K., Letort Y.), Tonind.-Ztg, 1957, 81, № 9-10, 154—163 (нем.)

Комиссией предложен проект стандарта на определение огнеупорности для всех стран Объединения. При определении деформации под нагрузкой предложено установить скорость нагревания образца 4 град/мин.; образец цилиндрич., диам. 50 *мм*.

А. Леонов

8707. **Исследование камнеподобных алюмосиликатных пород северо-востока Китайской Народной Республики как сырья для производства огнеупоров. Александрова Т. А.**, Огнеупоры, 1957, № 9, 407—415

8708. **Ядерная керамика. Сарджент** (Nuclear ceramics. Sargent E. C.), Ceramic Age, 1957, 69, № 5, 28—29, 32—33 (англ.)

С повышением мощности ядерных реакторов должны повыситься их рабочие т-ры, что в свою очередь вызовет применение в реакторах огнеупорных керамич. материалов. В качестве горючего в реакторах могут быть использованы UO_2, UF_4, ThO_2 и керамика на основе систем: $UO_2—Al_2O_3$, $UO_2—ZrO_2$, $UO_2—ThO_2$. Эти материалы должны иметь высокую теплопроводность, термостойкость, устойчивость против растрескивания, коррозии и эрозии. UO_2 — один из первых материалов, который был использован для изготовления тепловыделяющих элементов. В качестве замедлителя могут быть использованы C, BeO и менее перспективно — Be_2C и Be_3N_2; в качестве отражателей — карбиды, нитриды и окислы таких металлов, как Be, Nb, Zr. Для стержней управления можно использовать B_4C и окись, карбид или нитрид Hf. С увеличением произ-ва Zr и Hf керамика на основе этих металлов найдет широкое применение в реакторостроении. Напр., из HfO_2 могут быть сделаны защитные приспособления против нейтронов, выдерживающие высокие т-ры.

В. Кушаковский

8709. **Теплопроводность некоторых огнеупорных материалов. Клементс, Вайс** (Thermal conductivity of some refractory materials. Clements J. F., Vyse J.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1957, 56, № 6, 296—308 (англ.)

Приведены хим. состав, пористость, об. и уд. веса и кривые зависимости коэф. теплопроводности λ от т-ры до 1250° для 2 видов динаса, 3 видов магнезитового, силлиманитового, электрокорундового и карбо-

рундового кирпича (на глиняной связке ~5%), а также λ угольных блоков, подвергавшихся различной термич. обработке. Динас имеет положительный температурный λ: при 600° λ = 1,36—1,50 *ккал/м град час*, при 1250° 1,68—193; с понижением пористости на 1% λ динаса растет на 1,4%. В пределах 400—1150° λ углеродистых блоков растет с 2,5 до 3,5; повторный обжиг блоков в восстановительной атмосфере при 1500° (8,5 час.) вследствие кристаллизации графита повышает λ почти вдвое и меняет знак температурного коэф. У силлиманитового кирпича при 650° λ = = 1,24, при 1150° 1,3; у электрокорундового при 350° λ = 2,48, при 1200° ~2,0; у кирпича из SiC при 800° 10,8, при 1150° 9,9. У магнезитового кирпича в интервале т-р 800—1200° λ падает с 4,3 до ~3, причем на λ магнезита резко влияет его кристаллич. структура.

Н. Згонник

8710. Возможность теоретического расчета сопротивления огнеупорных материалов термическим напряжениям. Массимилла, Астарита (Possibilità di previsione teorica della resistenza dei materiali refrattari alle sollecitazioni termiche. Massimilla Leopoldo, Astarita Gianni), Calore, 1957, **28**, № 6 244—247 (итал.)

В ин-те промышленной химии Неапольского университета разработаны графич. способы расчета сопротивления стенки, выложенной из огнеупорных материалов, термич. напряжениям, возникающим при ее нагревании и охлаждении. С помощью графиков возможно определять термич. напряжения, которые могут быть стабилизованы в огнеупорном материале стенки, и законы распределения в ней т-ры при условии предварительного определения коэф. термич. расширения материала, его теплопроводности, модуля упругости и изменения этих факторов в зависимости от т-ры. Расчет распределения т-р в стенке производится методом приближенного интегрирования по Шмидту. Возможно достаточно точно предсказать появление трещин в гомог. огнеупорных материалах при условии определения максим. термич. напряжения по расчетным графикам. Для огнеупоров негомог. строения расчет «риска разрушения» R может быть произведен по ур-нию: $R=\int_v [\sigma/\sigma_0]^m dv$, выведенному Вейбуллом на основе статистич. теории. Здесь σ — напряжение, которому подвергается элемент объема dv; σ_0 и m — параметры, присущие рассматриваемому материалу. Для гомог. материалов m приближается к ∞; материал можно считать гомог. при $m > 20$. Если $m < 3$, то расчетные графики по максим. напряжению неприменимы для определения момента появления трещин, и тогда приходится прибегать к испытаниям термич. стойкости материала в стенке опытным путем при медленном охлаждении стенки, установленной против устья охлаждающейся печи (падение т-ры 650° за 30 час.), или путем быстрого охлаждения стенки струей воздуха с распыленной водой.

С. Глебов

8711. Видоизмененный тигельный метод измерения шлакоустойчивости огнеупорных материалов. Чайка (Zmodyfikowana metoda tyglowa pomiaru odporności materiałów ogniotrwałych na korozyjne działanie žužla. Czajka Andrzej), Prace Inst. odlewn., 1956 (1957), **6**, № 4, 25—31 (польск.; рез. русск., нем., англ.)

Обзор косвенных и прямых методов определения шлакоустойчивости огнеупорных материалов против действия ваграночных шлаков при плавке чугуна. Стандартизованный в ПНР тигельный метод (PN/H-04182) подвергнут ревизии и уточнению, с целью получения более четких результатов и исключения ошибок, вследствие случайности планиметрирования разъеденного шлаком поперечного сечения тигеля (Т) из огнеупора. Видоизмененная методика сводится к следующему. Огнеупорную массу набивают в форму с сердечником в виде опрокинутого Т диаметром и глубиной 25 *мм*; образец — куб с ребром 50 *мм*. Образцы сушат и обжигают при 1500°, после чего определяют их свойства; затем в Т насыпают 10 *г* кислого ваграночного шлака, помещают Т в печь, нагревают до 1600° и выдерживают при этой т-ре в течение 1 часа, охлаждают и делают с Т 3 рентгеновских снимка в 3 плоскостях под углом 120° каждый. Если шлак полностью не впитался в Т, то операцию нагрева и охлаждения повторяют, выдерживая Т сначала 2 часа и третий раз 4 часа, каждый раз снимая в том же порядке рентгеновские снимки. Площади разъедания Т и проникновения шлака, ясно видные на рентгеноснимках, вычисляют как среднее из данных по трем плоскостям, т. е. из 9 снимков. Приведены результаты испытаний по описанной методике двух кислых (песчано-глинистых) и трех шамотных масс для вагранок, содержавших 42,3, 39,3 и 30,9% Al_2O_3.

С. Глебов

8712. Реакции между K_2O и алюмосиликатными огнеупорами применительно к кладке доменной печи. Мак-Кьюн, Грини, Аллен, Сноу (Reaction between K_2O and Al_2O_3-SiO_2 refractories as related to blast-furnace linings. McCune S. E., Greaney T. P., Allen W. C., Snow R. B.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, **40**, № 6, 187—195 (англ.)

Был изучен механизм шелушения алюмосиликатных огнеупоров в условиях низкотемпературной зоны кладки доменной печи, где основным корродирующим агентом является 3—10% K_2O.

В. Злочевский

8713. Новый аппарат для определения температуры размягчения шлаков, огнеупорных материалов и зол. Азманов (Един нов апарат за определяне температурата на омекването на шлакове, огнеупорни материали и пепели. Азманов А.), Годишник Хим.-технол. ин-т, 1954, **1**, 25—36 (болг.; рез. нем.)

Прибор состоит из вертикальной трубчатой печи, в которой на графитовой подставке помещается исследуемый образец. На образец опускается платино-платинородиевая термопара, находящаяся в огнеупорном керамич. чехле. Термопара прикрепляется к плечу коромысла. В цепь включен электрич. звонок. Прибор регулируется таким образом, чтобы при помещении образца в печь он несколько приподнимал бы плечо коромысла с термопарой и тем самым размыкал цепь. При подъеме т-ры образец размягчается, термопара опускается и, поворачивая плечо коромысла, замыкает контакт, что отмечается звонком. Зазор между острием и коромыслом можно отрегулировать таким образом, чтобы замыкание цепи происходило при т-ре размягчения образца. Прибор позволяет измерять и т-ру размягчения при различных нагрузках, для чего на чехле термопары имеется спец. площадка, позволяющая нагружать образец путем установки грузов. Прибор позволяет проводить испытание в любой атмосфере: как в окислительной, так и в восстановительной. Определение занимает несколько минут, так как образец можно брать очень маленький.

В. Рыжиков

8714. Изучение зависимости между повышением газопроницаемости и термостойкостью алюмосиликатных огнеупоров. Гийо (Recherche sur la relation entre l'augmentation de perméabilité et la tenue aux chocs thermiques des produits réfractaires silico-alumineux. Guyot P.), Ind. céram., 1957, № 487, 197—202 (франц.)

Несовершенство и субъективность применяемой во Франции методики определения термостойкости (Т) алюмосиликатных огнеупоров (последовательные циклы нагревания до 950° и охлаждения в воде, на 5 кубиках с ребром 50 *мм*, до разрушения вручную, паль-

цами) побудило к проведению исследования с целью изыскания косвенных зависимостей между Т и другими физ. и механич. свойствами огнеупоров. Установлено, что изменения об. веса, кажущейся пористости, $\sigma_{сж}$ или потери веса образцов после испытания на Т не могут служить критерием для оценки Т; таким критерием может служить изменение газопроницаемости (ГП) после 2 теплосмен. Было изучено изменение ГП после двукратного нагрева — охлаждения 9 видов огнеупоров (по 5 образцов) с содержанием Al_2O_3 в пределах 32—80%; проверена воспроизводимость результатов на образцах из одного и того же кирпича; изучена зависимость между ГП и Т. Установлено, что существует определенная зависимость между увеличением ГП огнеупоров после ряда теплосмен и их Т. У изделий одной и той же марки воспроизводимость результатов вполне удовлетворительна. Проведенные до настоящего времени исследования не дают еще возможности установить классификационную шкалу. Намечено проведение дальнейших исследований, которые будут также включать варьирование т-р нагрева и способов охлаждения.

В. Злочевский

8715. **Расширение использования огнеупорных материалов для атомной энергии. Ливи** (Widening employment of refractory materials for atomic energy. Livey D. T.), Refractories J., 1957, **33**, № 7, 293—296 (англ.)

В ядерных реакторах огнеупорные материалы могут применяться для изготовления тепловыделяющих элементов (ТЭ), замедлителей, стержней управления и защиты. В качестве ТЭ можно использовать окислы и карбиды U, Th, Pu. UO_2 и ThO_2 — устойчивые соединения вплоть до т-р плавления (2800 и 3200° соответственно), но UO_2 в окислительной атмосфере переходит в U_3O_8. Теплопроводность двуокисей: UO_2 при 100° 0,023, ThO_2 0,0245 *кал сек*$^{-1}$ *см*$^{-2}$ *см град*$^{-1}$. Изделия из UO_2 и ThO_2 малотермостойки, $\sigma_{разр}$ для UO_2 1120, ThO_2 — 840 *кг/см*^{2}. Порошкообразные карбиды UC, UC_2 и ThC, ThC_2 — пирофорны. ThC, ThC_2 нестойки даже в кусках при комнатной т-ре в присутствии H_2O; UC и UC_2 более устойчивы. Теплопроводность карбидов выше теплопроводности окислов. Для изготовления ТЭ карбиды могут быть диспергированы в графите, а окислы — в BeO. Возможно использование керметов на основе систем: UO_2—Fe, UC—Zr, U—UC, Th—UC. В качестве замедлителей можно использовать BeO, C, Be_2C. Однако Be_2C неустойчив во влажном воздухе. BeO имеет самую высокую теплопроводность по сравнению с другими окислами (0,6 *кал сек*$^{-1}$*см*$^{-2}$ *см град*$^{-1}$ при 100° и 0,1 при 800°). Недостатком BeO является сильная летучесть при $\geqslant$1200° в присутствии H_2O. В качестве материалов для изготовления стержней управления и защиты рассмотрены соединения B (B_4C, BN и соединения с тугоплавкими металлами 4, 5 и 6 периодич. групп), Hf (HfC, HfN, HfO_2) и окислы: Eu_2O_3, Gd_2O_3, Sm_2O_3.

В. Кушаковский

8716. **Служба форстеритового, динасового и шамотного с повышенным содержанием глинозема кирпича в насадках мартеновских печей. Макарычев А. Р.,** Огнеупоры, 1957, № 6, 268—274

Приводятся результаты наблюдений за службой форстеритового, динасового и шамотного с повышенным содержанием глинозема кирпича в насадках мартеновских печей одного из крупнейших металлургич. з-дов. Рекомендуется на мартеновских печах с малыми относительными объемами нижнего строения при условии низкокалорийного топлива применять в насадках динасовый кирпич. При отоплении более высококалорийным топливом целесообразнее использовать шамотный кирпич с повышенным содержанием глинозема. Установлено, что стойкость шамотного кирпича выше, чем у динаса. Объемы промежуточных ремонтов шамотных насадок в 2 раза ниже, чем насадок из динасов. При повышении т-ры нагрева верхних рядов шамотных насадок > 1350° стойкость кладки уменьшается, а объемы промежуточных ремонтов резко возрастают. На печах с большими относительными объемами нижнего строения шамотный кирпич показывает лучшие результаты, чем динас. Наиболее высокую стойкость к действию продуктов уноса из рабочего пространства печи имеет форстеритовый кирпич. Однако в насадках он работает хуже динаса и шамота. Рекомендуется применять форстеритовый кирпич в насадках при условии использования высококалорийного топлива и нагрева кладки верхних рядов не ниже 1350—1400°.

Г. Масленникова

8717. **Упругие свойства динаса и их зависимость от основных технологических факторов. Кайнарский И. С., Шаврова Е. Б.,** Огнеупоры, 1957, № 6, 241—249

Приведены результаты исследования различных технологич. факторов на величину модуля сдвига динаса *G*. Определение *G* производили на приборе Келера — Блувштейна до 1000°. Образец общей длиной 230 *мм* имел прямоугольные головки 30 × 30 *мм* длиной 85 *мм* и между ними нагреваемую часть 30 × 10 *мм* длиной 50 *мм*. Скручивающая нагрузка $\tau_{макс}$ = 10 *кг/см*^{2}, скорость нагрева 5—8 град/мин. Образцы динаса были изготовлены из овручского кварцита с добавками CaO, MnO, Al_2O_3 и FeO. Установлено, что уменьшение значения *G* достигается укрупнением зерен кварцита в массе до 5 *мм*, уменьшением содержания мелких (< 0,5 *мм*) фракций до 45% и тонких (< 0,088 *мм*) до 20%. Применение известковых и известково-глиноземистых добавок вдвое снижает *G* динаса по сравнению с динасом на железисто- или марганцовисто-известковых добавках. В порядке роста *G* добавки располагаются в ряд: FeO > MnO > CaO. Увеличение кол-ва добавки данного состава приводит к росту *G*. Значение *G* прямо пропорционально давлению прессования. Обжиг до низкого уд. веса способствует значительному росту *G* динаса.

Г. Масленникова

8718. **Сравнительное изучение динаса Индии с динасом других стран. Рао, Сингх** (A comparative study of Indian and foreign silica bricks. Rao H. V. Bhaskar, Singh Rabindar), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **A16**, № 4, 183—188 (англ.)

Определены хим. состав и физ. свойства индийского сводового мартеновского динаса 2 марок и 6 марок динаса Англии, США, Германии и Японии.

В. Злочевский

8719. **Кианитовые огнеупоры на основе пород Кейвского месторождения. Тихонова Л. А., Глебов С. В.,** Огнеупоры, 1957, № 6, 252—260

Приведены свойства и результаты исследования свойств кианитовых пород (КП) Кейвского месторождения и их концентратов. Кейвские КП содержат 35—68% кианита (К) и 12—30% слюды, ставролита и прочих примесей и представляют собой ценное сырье для огнеупорной пром-сти, особенно крупноконкреционные породы, обогащение которых может производиться простым и дешевым способом осаждения в тяжелых суспензиях. Получающийся в результате концентрат содержит до 58% Al_2O_3. На кривых термич. анализа чистого К отмечается наиболее сильный эндотермич. эффект превращения К в муллит, начинающийся при 1270—1300° с максим. значением при 1430°. Процесс муллитизации кейвских КП начинается при 1270—1300° и заканчивается выше 1500°, а уплотнение материала начинается при 1600°. Предварительный обжиг кианитового концентрата рекомендуется производить при 1600°. Разработана и проверена в заводских усло-

виях новая легко осуществимая схема технологич. процесса произ-ва кианитовых огнеупоров без введения связующей огнеупорной глины, характеризующихся высокими технич. свойствами: содержание $Al_2O_3 \sim 55\%$, $\sigma_{сж}$ 500—1100 *кг/см²*, т-ра начала деформации под нагрузкой 2 *кг/см²* 1600—1670°, то же 4 *кг/см²* 1560—1620°, высокая термостойкость и шлакоустойчивость. Г. Масленникова

8720. Улучшение свойств форстеритовых огнеупоров. Сингх, Мутхи, Сен (Amélioration des propriétés des réfractaires en forstérite. Singh Rabindar, Moothy V. K., Sen P. C.), Bull. Soc. franç. céram., 1957, № 35, 21—33 (франц.; рез. англ., нем.)

Изучено влияние добавок 5% каолина, бентонита, циркона, рутила (Р), Al_2O_3, B_2O_3 на свойства форстеритовых огнеупоров (ФО), изготовленных из предварительно обожженной смеси серпентина (62,5%) и майсорского магнезита (37,5%). Все добавки снижают огнеупорность ФО на 100—150° (особенно B_2O_3) и т-ру начала деформации под нагрузкой на 70—215°; добавка Р вдвое повышает термостойкость ФО, но также снижает т-ру деформации на 120°. Влияние добавок Р (2,5—10%) и Р + MgO (2—10%) было изучено подробнее. При комбинированной добавке Р + MgO деформация сохраняется неизменной, а термостойкость улучшается. Массы системы периклаз — $2MgO \cdot TiO_2$ являются перспективными для получения термостойких ФО. Улучшение термостойкости при введении Р объясняется способностью $2MgO \cdot TiO_2$ образовывать твердые р-ры одновременно с $MgO \cdot Fe_2O_3$ и ФО, в связи с чем образуется прочная связь между присутствующими в огнеупоре форстеритовой, магнезиоферритовой и стекловидной фазами. Введение Р в смесь исходных компонентов форстеритовой шихты до ее предварительного обжига приводит к получению более термостойких ФО. В. Злочевский

8721. Огнеупорные бетоны из портланд-цемента. Грдличка, Виктора (Žárovzdorné betony z portlandského cementu. Hrdlička L., Viktora E.), Stavivo, 1957, 35, № 4, 141—144 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Приведены результаты исследования свойств (усадки и $\sigma_{сж}$ после обжига при 650, 950, 1100 и 1250°, огнеупорности, т-ры начала деформации, термостойкости, водопоглощения и пористости) огнеупорных бетонов (ОБ) из портланд-цементов Чехословакии с применением в качестве наполнителей боя плотного и легковесного шамотного кирпича, изоляционного трепельного кирпича, пыли из шамотных мельниц и золы электростанций. Предел рабочей т-ры ОБ 1200—1250°, для облегченных 900—1100°; возможно доведение ее до 1300°. Е. Стефановский

8722. Жароупорные бетоны для содорегенерационных агрегатов. Сасса В. С., Бум. пром-сть, 1957, № 5, 9—11

Исследовались жароупорные бетоны для эксплуатации в содорегенерационном агрегате (газовом шкафу револьверной печи). Составные части жароупорного бетона: жидкое стекло с модулем 2,63 и плотностью 1,34, тонкомолотая добавка, песок и щебень. В качестве реагента твердения бетона применялся кремнефтористый натрий (с содержанием 99% Na_2SiF_6) в кол-ве 8—10% от веса стекла. Из всех изученных составов наибольшую т-ру при нагрузке 2 *кг/см²* выдержали образцы, приготовленные на жидком стекле с кремнефтористым натрием и тонкомолотым магнезитом. Указывается, что термостойкость бетона с увеличением размера заполнителей снижается. Большое влияние на термостойкость цементного камня и бетонов оказывает коэф. линейного термич. расширения материалов. Г. Копелянский

8723. Конструкционные огнеупорные бетоны. Проце (Structural refractory concrete. Protze Herman G.), J. Amer. Concrete Inst., 1957, 28, № 9, 871—887 (англ.)

Рассмотрены свойства американских и английских глиноземистых цементов и бетонов на их основе, пригодных в качестве конструкционных материалов при изготовлении стендовых испытательных камер для реактивных авиадвигателей. Камеры имеют L-образную форму прямоугольного или круглого сечения с диам. 3—7,5 *м*, длиной 6—7,5 *м*, высотой 7,5—20 *м*; толщина стенок 200—300 *мм*. При включении двигателя на испытание т-ра стенок камеры за 8 сек. достигает 650°. Число циклов испытаний составляет 100—5000 в год. От конструкционного материала требуется огне- и термостойкость и звукоизоляционные свойства. Определены значения $\sigma_{сж}$ бетонов с разными заполнителями (пеношлак, керамзит, шамотный бой и др.) в зависимости от т-ры во время схватывания и после 3 нагреваний до 650°. Повышение т-ры во время схватывания вызывает падение $\sigma_{сж}$; модуль сдвига огнеупорных бетонов после 3 циклов нагрева — охлаждения снижается в ~ 5 раз. По этим соображениям рекомендована норма $\sigma_{сж}$ бетона (7 суток) $\geqslant 260$ *кг/см²*. Описана технология изготовления бетонов для стендовых камер. Т-ра бетона во время схватывания должна быть $\leqslant 23$—37°. Перед пуском в эксплуатацию конструкция высушивается и прогревается в течение 7 суток при 150°. С. Глебов

8724. Новая база высококачественного шамотного сырья на Дальнем Востоке. Слесаревич В. В., Яковлева Т. И., Огнеупоры, 1957, № 6, 249—252

На Дальнем Востоке выявлены и детально разведаны 2 месторождения каолинсодержащих песков (20—40% каолина): Чалганское и Святогорское. Пески могут быть обогащены на сухом воздушном сепараторе центробежного типа. Каолиновый концентрат является высококачественным сырьем для произ-ва ответственных шамотных огнеупоров. В. Злочевский

8725. Высокоглиноземистые огнеупоры из шлаков производства металлического хрома. Брон В. А., Савкевич И. А., Мильшенко Р. С., Огнеупоры, 1957, № 2, 49—55

Новая разновидность высокоглиноземистых изделий может изготовляться из хромоглиноземистых шлаков (ХШЛ), содержащих (в %): Al_2O_3 80—86, Cr_2O_3 9—12,5, щелочей 2—4 и имеющих огнеупорность $\sim 1920°$. В производственных условиях шлак перед введением в массу дробился на щековой дробилке и измельчался в шаровой мельнице. Масса изготовлялась на смесительных бегунах, барда вводилась в бегуны вместе с шликером глины. Влажность массы была 2—3,6%. Содержание в массе 5—10% глины или 3% барды обеспечивает хорошее прессование и малое кол-во отходов. Изделия сушились в тоннельных сушилках до 1% влажности и обжигались в тоннельной печи до 1400—1540—1580—1650°. После обжига изделия обнаружили рост, увеличивающийся с повышением т-ры обжига у масс без глины с 0,4 до 1,7%. Увеличение содержания глины в массе уменьшает рост. В массе с 10% латненской глины увеличения размеров после обжига практически не наблюдается. Объемная пористость изделий колеблется в зависимости от т-ры обжига и состава масс (от 17,7—19,2 до 24,0%—25,7%). Предел прочности при сжатии изделий на связке из барды составляет 268—450 *кг/см²*, а изделий на связке из глин (10%) достигает 1350 *кг/см²*. Термостойкость изделий из всех шихт, обожженных до 1540°, превышала 40 теплосмен, а обожженных до 1580° была более 98—100 теплосмен. Приведен технологич. процесс изготовления изделий из ХШЛ. Т. Ряховская

8726. Огнеупоры для печей литейных цехов. Ешке (Foundry furnace refractories. Jaeschke W. R.), Canad. Metals, 1956, 19, № 3, 36, 38, 40, 42 (англ.)

Приведены общеизвестные сведения о свойствах огнеупоров (огнеупорность, деформация под нагрузкой, дополнительная усадка, термостойкость, пористость, прочность) и данные о кладке плавильных отражательных печей с угольным отоплением для литейных цехов. В. Роговцев

8727. Опыт производства и использования пробок и стаканов. Шрётер (Erfahrungen in der Herstellung und Verwendung von Stopfen und Ausgüssen. Schröter Rudolf), Silikattechnik, 1957, 8, № 1, 15—19 (нем.)

В ГДР значительное повышение качества шамотных пробок (П) и стаканов (С) достигнуто после перехода к полусухому способу произ-ва вместо пластичного; также П и С изготовляют путем пневматич. или электротрамбования или прессования на гидравлич. прессах. В качестве связующей наиболее подходящей оказалась огнеупорная пластичная глина Люкенау, содержащая (в вес.%): Al_2O_3 37,2, Fe_2O_3 1,8, п. п. п. 12,26; глинистого в-ва 82, кол-во частиц $<0{,}3\ \mu \sim 30$. Хорошие результаты при разливке высоколегированных сталей дало применение С из смеси (влажность $\sim 4\%$) боя магнезитового или хромомагнезитового кирпича (зерно 1,5—0,06 *мм*) с насыщ. р-ром $MgCl_2$. С формуют ручным или пневматич. трамбованием, сушат в 2 стадии при 100 и 130—150° при относительной влажности воздуха $\varphi \leqslant 20\%$, затем покрывают влагоустойчивым лаком и сохраняют до употребления в нагретых шкафах при $\varphi \leqslant 45\%$. Произ-во и применение таких С на некоторых металлургич. з-дах хорошо себя оправдало. Стойкость шамотных С повышается после их предварительной проварки в безводн. смоле. Для улучшения стойкости П рекомендовано снабжать стопорное устройство ковша пружиной, не допускающей набору С при расширении раздавливать П. С. Глебов

8728. Производство стабилизированного доломитового клинкера в Польской Народной Республике и его промышленное применение. Токарский З., Эльснер К., Огнеупоры, 1957, № 2, 79—90

В ПНР освоено произ-во стабилизированного доломитового клинкера (СДК) с примерным хим. составом (в вес.%): SiO_2 12,5, $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ 6, CaO 40, MgO 40, P_2O_5 1,5 и минералогич.: периклаз 40, C_3S 40, C_2S 8, C_4AF 7, C_2F 2, C_3P 3. В качестве сырья используют, кроме доломита, магнезит с высоким содержанием SiO_2, серпентин или дунит. Шлам, получаемый мокрым совместным помолом сырья, содержит 36—38% воды. Корректировка шлама производится за счет SiO_2, кол-во которого при первоначальной дозировке снижают на $\sim 10\%$. Приведены ф-лы для подсчета кол-ва компонентов. Обжиг СДК производят во вращающейся печи длиной 65 *м* на угольной пыли с зольностью 10—15% при 1600—1650°. Для ускорения охлаждения клинкер увлажняют, что способствует также гидратации свободной CaO. Организовано произ-во изделий из СДК и магнезито-доломитовых огнеупоров (МДО), изготовляемых из СДК и магнезитового клинкера; приведены схемы произ-ва. СДК применяется для кладки и ремонта подин мартеновских печей и для футеровки нагревательных печей. МДО применяются в тех частях кладки мартеновских печей, где обычно используют магнезит. Они отличаются лучшей шлакои сталеустойчивостью, чем изделия из СДК. С ростом содержания в СДК свободной CaO его сталеустойчивость снижается. В. Довжик

8729. О жидкостном спекании щелочноземельных окислов доломита. Куколев Г. В., Крыжановская И. А., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 10, 1502—1511

Проводились опыты по изучению влияния расплава (Р) на спекание (С) основных окислов доломита. Обжиг прессованных цилиндрич. образцов производился в течение 3,5 час. с выдержкой при максим. т-ре 30 мин. О степени С судили по об. весу и пористости образцов. Установлено, что введение кремнезема в систему $CaO - Al_2O_3$ и $CaO - Fe_2O_3$ ухудшает С, а в систему $CaO - P_2O_5$ — улучшает. Образование большого кол-ва Р улучшает С. В системе $CaO - MgO - Al_2O_3$ ухудшается С, когда вся MgO находится в Р и когда только MgO (вместо CaO) является кристаллизующейся фазой. Введение MgO в систему $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ вызывает ухудшение С. Щел. окислы и SO_3 тормозят С. Высокая вязкость и плохая смачиваемость Р способствует плохому С. Однако образование Р с малой вязкостью и хорошей смачиваемостью еще не гарантирует хорошее С. Характер влияния Р на степень С зависит от строения Р и определяющей это строение величины энергии взаимодействия катионов с анионами кислорода (E), которую можно приближенно подсчитать по ф-ле $E = [Z_1 \cdot Z_2 / n(r_1 + r_2)] e^2$, где Z_1 и Z_2 — валентности катиона и кислорода; r_1 и r_2 — их ионные радиусы; e — элементарный заряд электрона; n — координационное число. Положительное влияние на С смесей, содержащих CaO и MgO, оказывают добавки окислов, у которых величина E лежит в пределах 0,4—1,0 e^2. Сделанные выводы были подтверждены опытами с природным доломитом. В. Довжик

8730. О технических свойствах доломитовых шламов. Долгина Г. З., Огнеупоры, 1957, № 6, 260—268

Изучены свойства шламов (Ш) из доломитов Никитовского (н), стыльского (с) и Еленовского (е) месторождений и их смесей. Для обеспечения транспортирования Ш по шламопроводу влажность Ш из Е доломитов должна быть $> 27\%$, из С 30%, из Н 32%. С введением 0,12% сульфитно-спиртовой барды влажность Ш может быть снижена на 3—5%. Введение добавки барды в Ш, состоящий из смеси сырого и обожженного доломита, не увеличивает текучести, но замедляет процесс гидратации и твердения и препятствует осаждаемости Ш, которые могут быть обезвожены на фильтрах непрерывного действия при вакууме 500 *мм* рт. ст. При подогреве Ш до 40° производительность фильтра возрастает на 30%; дальнейшее повышение т-ры до 60° повышает производительность всего на 5%. Применение вакуум-фильтров позволяет снизить расход топлива и увеличить производительность печей для обжига Ш. В. Злочевский

8731. Изменения на поверхности контакта между портландцементным клинкером и основной футеровкой печи. Тройер (Kontakterscheinungen zwischen Portlandzementklinker und basischer Ofenauskleidung. Trojer Felix), Silicates industr., 1957, 22, № 3, 141—144 (нем.; рез. франц.)

Описаны изменения строения магнезитового кирпича (МК) типа Радекс-А после 219 дней работы вращающейся печи. МК состоит, в основном, из периклаза и шпинелей состава $Mg(Fe_1Al)_2O_4$; содержатся также форстерит и монтичелит. Минералы, образующие МК, взаимодействуют, за исключением периклаза, на нагреваемой стороне МК при 1300—1500° с клинкером, преимущественно с C_3A и C_4AF. Расплав C_3A прежде всего реагирует на поверхности контакта с форстеритом и шпинелями, проникая затем в МК на глубину, в зависимости от температурных условий. На глубине 10 *мм* образуются соединения $M + C_2S + C_2R + C_3A$. Под C_2R понимаются все смешанные кристаллы, возникающие между C_2F и C_6A_2F. Затем наблюдается узкая зона, в которой C_3A растворяется при охлаждении шпинелями. Зона на глубине 11—25 *мм* состоит в охлажденном состоянии из $M + C_2S + C_2R + MR$; чем больше расстояние от поверхности МК, тем меньше

отношение C_2R/MR. Периклазовая фаза на нагреваемой стороне МК преимущественно состоит из $(Mg, Fe)O$ и при охлаждении переходит в $MgO + MgFe_2O_4$. На большей глубине периклаз и шпинели не изменяются и лишь силикатная фаза претерпевает дальнейшие изменения, образуя на глубине 29—31 *мм* M (периклазовая фаза) + C_2S + MR + C_3MS_2 (мервинит) и на глубине 31—36 *мм* M + C_3MS_2 + CMS + MR. Приводится диаграмма, характеризующая содержание окислов на различном расстоянии от нагреваемой поверхности.

Г. Копелянский

8732. Изучение гидратации известкового клинкера. I. О предотвращении гидратации известкового клинкера. Мики (石灰石を主體とする耐浸食性耐火物の研究. 第 1 報. 石灰石の消化防止について. 三木和之), 大阪工業技術試驗所季報. Осака когё гидзюцу сикэнсё ихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1957, 7, № 4, 237—240 (японск.; рез. англ.)

С целью стабилизации в обжиге 2 видов известняка (в вес.%): I CaO 55,14; II CaO 47,8, MgO 6,82, к ним добавляли: SiO_2 14—23 и апатит 1—4%, после чего образцы обжигали при 1650° и определяли их атмосфероустойчивость по приращению веса в течение времени до 100 суток. Кроме того, были определены кажущаяся пористость, уд. и об. веса и огневая усадка образцов. Наиболее атмосфероустойчивыми оказались образцы из I и II с добавкой 21% SiO_2 + 3—4% апатита; однако возможна стабилизация II при помощи добавки только SiO_2 21—23%.

С. Глебов

8733. Последние достижения керамики. I. Сравнение керамики и карбидов. Моносмит, Фишер (Progress report on ceramics — 1. Ceramics and carbides compared. Monosmith L. B., Fisher W. G.), Metalwork. Product, 1957, 101, № 8, 325—328 (англ.)

Произведены систематич. сравнительные испытания 5 марок керамич. резцов и 5 марок карбидных резцов из W-TiC и WC при обработке сырых и закаленных деталей, изготовленных из 2 марок Cr-Mo-сталей (SAE 4140, SAE 8620). Испытания производили на автоматич. токарном станке Сандстренд, модель 14, с автоматич. управлением при скорости резания 210—440 *м/мин*, подаче 0,30—0,42 *мм/об* и глубине резания 0,5—3,1 *мм*. Резцы применяли различной формы: прямоугольные, квадратные и треугольные с различными углами резания. Лучшие результаты в отношении съема металла и чистоты поверхности показали отдельные керамич. резцы; они, однако, имеют тенденцию выкрашиваться при переменах направления движения станка.

Н. Згонник

8734. Обзор спекшихся карбидов. Керубини (Review of cemented carbides. Cherubini Julian C.), Tech Engng News, 1957, 38, № 6, 64, 74 (англ.)

Кратко описаны 3 метода, принятые в порошковой металлургии для произ-ва режущего инструмента из простых карбидов (WC на связке из Co), условия прессования, термич. обработки, методы горячего прессования, механизм спекания, методы испытания и перспективы использования.

Н. Згонник

8735. Испытание абразивной твердости материала при помощи отпечатка. Часть II. Опыты испытания твердых материалов. Гродзинский (Testing indentation and abrasive hardness of hard materials. Part II. Experience in the testing of hard materials. Grodzinski P.), Industr. Diamond Rev., 1957, 17, № 196, 46—50; № 197, 70—74 (англ.)

Приведены примеры применения описанных ранее методов испытания твердых материалов к определению твердости (Т) алмаза. Точное определение свойств алмазов представляет значительные трудности из-за наличия индивидуальных особенностей каждого алмаза не связанных с особенностями месторождения. Т алмазов в различных кристаллографич. направлениях возможно различать при помощи испытания отпечатком двойного конуса типа Бергсмана на закопченной сажей грани. На основе статистич. обработки результатов 325 опытов шлифования 70 алмазов разных месторождений приведены следующие ф-лы для определения скорости их истирания: для малой поверхности контакта $w = h/t = k_1 \cdot R^2P$; для большой $w = k_2 \cdot R^2 \cdot P/A$, где h — толщина сошлифованного слоя, t — время испытания, R — радиус шлифования, P — нагрузка на алмаз, A — поверхность контакта, k_1, k_2 — константы. Описаны особенности и предел точности определения истираемости твердых материалов, включая алмаз, микрометодом с использованием интерферометра. С помощью микрометода установлена отчетливо разница в микроистираемости (МИ) алмазов разных месторождений, разница в МИ алмаза на одной грани куба в зависимости от азимута, анизотропия МИ алмазов по разным кристаллографич. осям и его МИ после бомбардировки нейтронами. После бомбардировки МИ алмаза заметно возрастает, длина и глубина риски увеличивается в 1,5—1,6, потеря веса — в 3—4 раза. Твердость алмаза по плоскости (100) на ~25% больше, чем по другим плоскостям. Определение вектора твердости алмазов перед шлифовкой можно производить с помощью рентгеновских лучей. Часть I см. РЖХим, 1957, 72277.

А. Новиков

8736. Резание и шлифование керамики. Рей, Рипл (Cutting and grinding ceramics. Rea R. F., Ripple J. W.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1957, 36, № 5, 163—167 (англ.)

Применение современных станков и шлифкругов (ШК) позволяет без затруднений выдерживать допуски ±13 μ даже для наиболее твердой керамики; при наличии некоторого навыка и точной установки деталей достигается допуск ±5 μ; при изготовлении корундовых роликовых подшипников соблюдаются допуски ±2,5 μ и в отдельных случаях ±1 μ. Для шлифования фарфора, стеатита, кордиерита, циркона и др. умеренно твердых видов керамики можно применять ШК из SiC; для шлифования корундовой керамики — алмазные ШК. ШК из SiC на вулканитовой связке допускают более высокие скорости резания (до 2850 *м/мин* против 1950 *м/мин* для ШК из SiC на керамич. связке). Для алмазных ШК наилучшей является металлич. связка; наибольшее распространение получили алмазные ШК с наивысшей конц-ией алмазов 100 (4,4 карата алмазов на 1 *см*³). Можно применять плоское, внутреннее, наружное, бесцентровое и резьбовое шлифование керамики; процесс следует вести с охлаждением. Режимы шлифования устанавливают опытным путем; даны некоторые рекомендации по их выбору.

В. Злочевский

8737. Подготовка абразивного зерна в керамическом производстве. Бухнер (Die Aufbereitung von Schleifmittelkörnungen im keramischen Betrieb. Buchner Siegfried), Tonind.-Ztg, 1957, 84, № 9-10, 151—153 (нем.)

Приведена принятая в Германии классификация зернового состава абразивного зерна (АЗ), шлиф- и микропорошков от сита № 6 (3,28—2,83 *мм*) до № 800 (7—3 μ); основная фракция каждого размера составляет > 75%. Описаны способы регенерации АЗ из брака сырца абразивных кругов, рекомендуемые для керамич. з-дов. Регенерация возможна для АЗ №№ 6—120 (от 280 до 100 μ) отдельно по видам абразивных материалов. Классификацию АЗ следует производить в 2 стадии: предварительная — гидравлич. и окончательная — на ситах. Приведена оригинальная схема с двумя последовательными гидроклассификаторами. Для обеспечения лучшего отмыва АЗ от органич. примесей и связки (в кол-ве ~ 10%) скорость струи воды следует принимать несколько меньше рассчитанной по

ф-ле Стокса. Отмытое зерно подвергают магнитной сепарации и сушке. Н. Згонник

8738 К. **Термохимия силикатов. Эйтель Вильгельм.** Перев. с англ. Ред. **Капустинский А. Ф.** М., Промстройиздат, 1957, 150 стр., илл., 5 р. 50 к.

8739 К. **Лаборатория керамики. Русецкий** (Pracownia ceramiczna. Rusiecki Aleksander. Warszawa, «Budown. i Archit.», 1957, 354 s., il., 19.20 zł.) (польск.)

8740 К. **Морозостойкость керамических строительных материалов. Палагин Г. С.** М., Промстройиздат, 1957, 59 стр., илл., 2 р. 50 к.

8741 К. **Жароупорный бетон. Некрасов К. Д.** М., Промстройиздат, 1957, 283 стр., илл., 10 р. 85 к.

8742 П. **Магнитные материалы, содержащие ферриты никеля, бария, марганца и цинка. Карасава, Комацу** (Ni, Ba, Mn, Zn 系亜鉄酸鹽磁性材料. 柄澤忠義, 小松正一) [東京電氣化學工業株式會社, Токё дэнки кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 6980, 29.09.55

Берется смесь (в вес.%): Mn 13—21, ZnO 8—17, остальное железо; к полученной смеси добавляют 0,5—5 NiO и 0,2—5 BaO, SrO или PbO, или же их смесь, все это хорошо перемешивают, формуют, сплавляют при 1150—1350° и охлаждают в инертном газе. Приведен пример. Смесь из следующих материалов (в вес.%): Fe_2O_3 66,8; NiO 1,2; BaO 0,8; MnO 15,1; ZnO 16,1 тщательно перемешивают, формуют магниты требуемой формы и в течение 2 час. прокаливают при 1360°, затем охлаждают в инертном газе. Приведены характеристики полученного магнита. М. Гусев

8743 П. **Способ и приспособление для изготовления полых изделий с ручками. Хафнер** (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Hohlgefäßen mit Henkel. Haffner Erich). Пат. ГДР 12143, 22.09.56

Способ изготовления заключается в том, что вначале в полость ручки составной гипсовой формы нагнетается керамич. пластичная масса и затем изделие обычным способом формуется на вращающемся шпинделе. С. Туманов

8744 П. **Способ подвески огнеупорного кирпича, например для сводов печей, и метод его использования. Линдваль, Цальбрукнер** (Means for the suspension of refractory bricks, for instance in a furnace arch, and a method of applying said means. Lindvall S. E., Zahlbruckner) [J. G. P. A. W.]. Англ. пат. 735392, 17.08.55

Для подвески кислого или основного огнеупорного кирпича в подвесных сводах печей на наружную поверхность кирпича наносят слой замазки состава (в вес.%): натрового полевого шпата 42, каолина 28, кварца 27, красящего в-ва 3. В слой вводят арматурную проволоку и крючок для подвески кирпича. Г. Масленникова

8745 П. **Модифицированные цирконовые огнеупоры. Кук** (Modified high zircon refractory. Cook Ralph L.) [The University of Illinois Foundation]. Пат. США 2752259, 26.06.56

Способ изготовления огнеупоров (О) из шихты (в вес.%): циркон 25—80 (из этого кол-ва 50% в виде брикета, предварительно обожженного при 1260—1370°), огнеупорные глины или каолин 5—50, $BaO \cdot ZrO_2 \cdot SiO_2$, $CaO \cdot ZrO_2 \cdot SiO_2$ или $MgO \cdot ZrO_2 \cdot SiO_2$ 10—25, заключающийся в полусухом прессовании изделий при давл. 140—525 *кг/см*² и обжиге при 1510—1540° в течение 24—28 час., с 2-часовой выдержкой. После обжига при 1430—1590° (в зависимости от состава) О обладают пористостью 0,5—3,0% и высокой противокоррозионной стойкостью при варке (~1250°) стекла, эмалевой фритты и др. Приведены численные значения противокоррозионной стойкости О при испытании их при 1175 ± 15° в течение 48 час. методом вращающейся трубы. Н. Згонник

8746 П. **Цирконовые огнеупоры. Уитмор** (Zircon refractories. Whittemore Osgood J.), [Norton Co.]. Пат. США, 2746874, 22.05.56

Цирконовые огнеупоры (ЦО) состоят из 80—95% циркона и 20—5% силикатной связки следующего состава (вес. %): CaO 23,3—48,2, Al_2O_3 11,8—20,0, SiO_2 39,2—62,2. $R_2O < 2$ (для ВЧ-керамики желательно $< 0{,}2$), другие окислы, кроме перечисленных, $\leqslant 10$; при этом кол-во примесей в иной форме, чем в виде окислов, не должно быть $> 0{,}2$. Один из вариантов состава масс содержит в связке 6% MgO. Изделия обжигают при 1250—1350°; массы имеют широкий интервал спекания. ЦО характеризуются высокой теплопроводностью, малым тепловым расширением, высоким сопротивлением истиранию и гладкой поверхностью, высокими диэлектрич. и механич. свойствами, в связи с чем могут применяться для изготовления электроизоляторов: перегородок искрогасительных камер, изоляторов запальных свечей, ВЧ-радио- и радарных деталей и др. В. Злочевский

8747 П. **Производство доломитового клинкера. Кадзивара** (ドロマイトクリンカーの製造方法. 梶原政文). Японск. пат. 3484, 15.06.54

К измельченному доломиту (зерно 3—15 *мм*) добавляется минерализатор (напр., 5% красного железняка с зерном <0,09 *мм*), затем шихта обжигается во вращающейся печи при 1650—1700°; полученный клинкер опрыскивают минер. маслом (напр., смесью из 5 ч. легкого, 4 ч. тяжелого масла и 1 ч. каменноугольного пека) при 100—120° в кол-ве ~2% от веса клинкера и затем на поверхность клинкера наносят слой каустич. магнезита с зерном <0,09 *мм* (~10% от веса клинкера). В летний период в течение 50 суток при комнатной т-ре не было отмечено гидратации клинкера. Состав клинкера (в вес.%): CaO 50—52, MgO 37—38, SiO_2 1—1,5, Al_2O_3 0,5—1, Fe_2O_3 6,5—7. М. Гусев

8748 П. **Установка для увлажнения керамических масс паром. Рольке** (Vorrichtung zum Aufschließen keramischer Massen mittels Dampf. Rolke Heinz). Пат. ГДР 11941, 6.08.56

Установка состоит из сухого и мокрого смесителей, имеющих рубашку, через которую проходят навстречу движению масс горячие газы от сжигания бурого угля или генераторного газа, нагревающие массу в мокром смесителе до 80—100° и в сухом смесителе до 60—80°. Часть воды, поступающей в мокрый смеситель на увлажнение, превращается в пар. С. Панич

См. также: Сушка ИК-лучами 8292. Пьезосвойства сигнетокерамики и титаната Ва с некоторыми добавками 7070. Анализ хромитов и хромомагнезитовых огнеупоров 7646

Стекло

Редакторы *О. К. Ботвинкин, С. И. Горелкина, С. И. Иофе*

8749. **О стеклообразном состоянии. Пеш** (Généralités sur l'etat vitreux. Peyches I.), Silicates industr., 1956, 21, № 5, 209—218 (франц.)

Исследования электропроводности и электролиза расплавленных стекол (с применением радиоактивного изотопа Na+) показывают, что стекла — ионные проводники, в которых ток преимущественно переносится ионами щел. металлов. Рассмотрение электрич. проводимости с позиций термодинамики позволяет вывести ур-ние зависимости между электропроводностью λ, изменением свободной энергии ΔG и величиной рас-

стояния между центрами двух соседних дырок (2*d*): $\Lambda = Cd^2e^{-\Delta G/RT}$. Вычислена величина энергии активации электропроводности *G* для различных катионов. Зависимость между изменением свободной энергии ΔG и силами притяжения *J* показывает, что ионы с $J > 1{,}6$ сильно поляризуют ионы кислорода, деформируя их электронные орбиты. Ионы 2-валентных металлов в зависимости от величины заряда являются переходными от модификаторов к образователям решетки. На основании исследований электропроводности и вязкости автором сделан вывод, что стекла образованы электроотрицательным каркасом из очень крупных ионов с наличием структурных дырок, пронизанным или пропитанным различными катионами, свобода перемещения которых уменьшается с возрастанием их зарядов. Общие выводы: 1) в пределах ближнего порядка (несколько сотен атомов) стеклам свойственна структура кристаллич. силикатов того же состава; 2) увеличение в составе стекол содержания слабозаряженных катионов приводит к разрыву кремнекислородных связей, увеличению электропроводности к понижению вязкости; 3) катионы с большими зарядами поляризуют ионы кислорода и деформируют кремнекислородный каркас, что облегчает разрыв связей, но затрудняет перемещение ионов — переносчиков тока; 4) существующие теории строения стекла не дают представления о структуре стекол в пределах дальнего порядка.

В. Полляк

8750. **Об устойчивости к воде фторсодержащих стекол.** **Идзумитани, Тэраи, Хамамура** (フッ化物を含むガラスの耐水性について.塚谷徹郎, 寺井良平, 浜村博司), 大阪工業技術試驗所季報, Осака когё гидзюцу сикэнсё ихо, Bull. Osaka Industr. Res. Inst., 1957, 7, № 4, 225—231 (японск.; рез. англ.)

Изучалась хим. устойчивость стекол, содержащих соединения фтора, капельным методом, при котором р-ция между стеклом и водой протекала без воздействия щел. иона и F-иона. При введении фторидов в стекло F-ионы оказывают двойное действие: уменьшение скорости диффузии щел. иона и разрыв структурной решетки. Когда механизм растворимости определялся главным образом диффузией щел. иона, как у силикатных стекол, растворимость в воде стекла, содержащего фторид, уменьшалась вследствие уменьшения подвижности щел. ионов за счет F-иона. Но когда структурная решетка стекла растворялась в воде без образования тонкой пленки силикагеля, растворимость стекла, содержащего фторид, увеличивалась за счет F-иона. Авторы признают подтвержденные экспериментами факты, что тетраэдры с атомом B в центре образуются как в стеклах системы B_2O_3—NaF, так и в стеклах системы B_2O_3—Na_2O.

И. Михайлова

8751. **Динамический метод определения модуля упругости стекла при высоких температурах.** **Спиннер** (Elastic moduli of glasses at elevated temperatures by a dynamic method. Spinner Sam), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, 39, № 3, 113—118 (англ.)

Особенностью динамич. (звукового) метода определения модуля упругости стекла при высоких т-рах является применение вибрации исследуемых образцов стекла в виде призм размером 15 × 2 × 1 *см*. Динамич. методом определялись модуль Юнга и модуль сдвига, как функция т-ры. По данным этих модулей вычислялся коэф. Пуассона. Для большей части исследуемых проб стекла были получены отрицательные коэф. модуля упругости. Опыты показали, что коэф. Пуассона во всех случаях возрастает с повышением т-ры даже для стекол, имеющих отрицательный коэф. модуля упругости. Исследовалось 30 образцов стекла: боросиликатные, свинцовые, пирекс, плавленый кварц и др. Предыдущее сообщение см. РЖХим., 1955, 14520.

П. Зильберфарб

8752. **О прочности на сжатие и термической устойчивости очковых стекол.** **Крупауэр** (Příspěvek k tlakové a tepelné odolnosti zorných skel. Krupauer Kamil), Sklář a keramik, 1957, 7, № 4, 112—113 (чешск.)

Исследовалась прочность на сжатие в зависимости от соотношения толщины стекла и его диаметра. Для этой цели применялись двухсторонние отшлифованные круглые очковые стекла, изготовленные из литого стекла состава (в вес.%): SiO_2 73,72, Al_2O_3 0,83, Fe_2O_3 0,035, CaO 6,4, MgO 0,04, $Na_2O + K_2O$ 18,02, SO_3 0,22, Cl 0,1, As_2O_3 0,6. Толщина стекол составляла 8—20 *мм*. Для испытания были выбраны лишь те стекла, которые не содержали свилей и обнаруживали равномерное распределение напряжений до величины ~ 90 *мμ/см*. Для определения термич. устойчивости взято 10 стекол толщиной 12—14 *мм*. Все стекла без исключения не выдерживали разности т-р выше 45 ± 5°. Очковые стекла успешно могут выполнять свои функции при разности т-р не выше 30—35°, внутренних напряжениях до 90 *мμ/см* и толщине стенки 10—15 *мм*. При этом следует учитывать необходимость двух- или трехкратного запаса прочности, включая такие факторы, как, напр., неравномерное закрепление, усталость материала при продолжительной нагрузке и др. Очковые стекла необходимо изготовлять из стекломассы, обеспечивающей термостойкость и прочность при сжатии. Большую роль в улучшении качества очковых стекол играет их закалка.

О. Брыкин

8753. **Исследование газов в стекле. Главы I, II, III, IV, V.** **Майе** (Contribution à l'étude des gaz dans le verre. Chapitre I, II, III, IV, V. Mahieux Francis), Verre et réfract., 1956, 10, № 5, 277—284, 284—298; № 6, 342—356; 1957, 11, № 1, 9—17 (франц.)

I, II. Механизм образования и роста пузырьков в стекле (С), а также взаимодействие стекломассы с газовой средой печи изучены автором на спец. лабор. установке с применением метода «меченых атомов». Для исследования взяты натрий-кальций-силикатные С следующего состава (в %): 1) SiO_2 75±1, CaO 9,0 ± 0,2, Na_2O 16,0 ± 1; 2) SiO_2 57 ± 1,5, CaO 14 ± 0,5, Na_2O 29 ± 1. В опытах по исследованию варки и осветления С в состав шихт вводились соли Na_2SO_4 и Na_2CO_3 с радиоактивными анионами SO_4^{2-} и CO_3^{2-}. Опыты проводились при различных условиях т-р и давлений газовой среды. Метод исследования абсорбции «меченых» газов позволяет проследить последовательность и механизм их поглощения С. В этих целях применен метод обработки поверхности С щел. р-рами или плавиковой к-той с последующим определением радиоактивности разб. фильтратов продуктов обработки.

III, IV. При исследовании варки и осветления С двух составов в атмосфере воздуха изучалась степень разложения углекислых и сернокислых солей шихты в процессе ее провара. Найдено, что т-ра варки (1315 или 1418°) практически не оказывает влияния на остаточное содержание указанных анионов в С. С, содержащие Ba^{2+}, удерживают больше CO_3^{2-}, чем кальциевые С. Изучение радиограмм срезов опытных С свидетельствует о равномерном распределении радиоактивных анионов по всей массе расплава. Найдено, что кол-во поглощенных газов изменяется с изменением т-ры, проходя через максимум. Т-ра максим. абсорбции повышается с возрастанием содержания SiO_2. Максим. кол-во поглощенных С газов в случае SO_2 в 80 раз, а для CO_2 в 3 раза меньше, чем остаток SO_3^{2-} и CO_3^{2-} после варки. Отсюда следует, что основным источником насыщения С газами является шихта.

V. Описываются результаты визуальных наблюдений процесса осветления С, сваренного в Pt-тигле в лабор. печи, а также образования вторичных газовых пузырьков при выдержке С под частичным вакуумом. На гра-

нице с Pt при атмосферном давлении образование пузырьков зависит от парц. давлений соответствующих газов в атмосфере печи и от смачивания Pt стеклом.
В. Полляк

8754. **Изучение ванных стекловаренных печей. III. Роль конвекционных потоков. Саваи, Такахаси, Дзинно** (Studies on glass tank furnace. III. Roll of the convection current. Sawai Ikutaro, Takahashi Katsuaki, Jinno Hiroshi), Mem. Fac. Engng, Kyoto Univ., 1955, 17, № 3, 186—211 (англ.)

В связи с тем, что конвекционные потоки стекломассы способствуют улучшению однородности стекла, авторы предприняли попытку детального двухмерного построения картины потоков в ванной проточной печи. Исследования проводились на моделях печи из органич. стекла, заполненной глицерином, и точно воспроизводивших фактич. условия работы печи. Для определения потоков использовались шарики диам. 0,27 *мм* из органич. материала с уд. весом, примерно, равным уд. весу глицерина. С помощью системы зеркал луч света шириной 1 *мм* проходил через модель печи в горизонтальной и вертикальной плоскостях. Движение шариков в освещенной зоне фотографировалось через определенные интервалы времени. Потоки на моделях исследовались в следующих сочетаниях: при выработке мнимой стекломассы без конвекционных потоков; без выработки, но при наличии конвекционных потоков; при наложении выработочного потока на конвекционные потоки; влияние увеличения интенсивности выработки. Особое внимание было обращено на распределение потоков в выработочной камере печи. Определены постоянные кажущейся диффузии в стеклах состава $Na_2O - CaO - SiO_2$ при 1150° и 1300°. См. также РЖХим, 1956, 75700.
Е. Глиндзич

8755. **Полировка стекла. Часть III. Поверхностные слои в процессе полировки. Брюхе, Поппа** (Das Polieren von Glas. Teil III. Oberflächenschichten beim Polierprozeß. Brüche Ernst, Poppa Helmut), Glastechn. Ber., 1957, 30, № 5, 163—175 (нем.; рез. англ., франц.)

На основании проведенного с помощью электронного микроскопа изучения поверхностей шлифованных и полированных стекол указывается, что процесс полировки состоит в удалении неровностей поверхности и лежащего под ними пронизанного трещинами слоя стекла. Удаление материала происходит в «рабочей зоне» полировки, представляющей собой очень тонкий слой из гелеобразных продуктов разложения стекла. По мере удаления этого слоя полировкой он вновь образуется на поверхности стекла, и таким образом «рабочая зона» полировки непрерывно перемещается в глубину стекла. Гелеобразное в-во может заполнять тонкие царапины, частично замазывать оставшиеся от шлифовки трещины, а в конечной стадии полировки отлагаться на дне имеющих ничтожно малую глубину выколок, способствуя их быстрому исчезновению. В глубоких шлифовочных выколках отложения в-ва в процессе полировки не происходит. Из этого следует, что в процессе полировки стекла имеет место главным образом удаление материала, а не его перемещение с наиболее выступающих участков поверхности в углубления (имеется в виду технич. полировка, когда зеркальное стекло обрабатывается крокусом и войлочным полировальником). По мнению авторов, в процессе полировки участвуют как физ. (трение), так и хим. факторы (р-ции применяемых в-в). В заключение указывается, что полировка стекла может осуществляться также зернами очень твердого материала, напр. алмазного порошка, со средним диам. $\sim 1\ \mu$. В этом случае полированная поверхность стекла по строению аналогична полированным металлич. поверхностям. Библ. 24 назв. Часть II см. РЖХим, 1957, 12535.
А. К.

8756. **Тарное стекло для консервных заводов. Франк, Образ** (Obalové sklo pro konservárny. Frank Jaroslav, Obraz Karel), Sklář a keramik, 1957, 7, № 4, 110—112 (чешск.)

В произ-ве современного тарного стекла необходимо принимать во внимание технологич. процесс консервирования и напряжения, которому подвергают стеклянные банки при этом. Наибольшему напряжению банка подвергается в процессе стерилизации. Режим отжига стекла должен обеспечивать наличие внутренних напряжений не выше 95 *тμ/см*. Рассматриваются вопросы, связанные с конструкцией горловины банок, типами крышек и цветом стекла в зависимости от характера консервируемых продуктов.
О. Брыкин

8757. **Технический прогресс в производстве стекла. Хапполд** (Technical progress in glass. Happold F. H.), Purchas. J., 1957, 13, № 6, 265—268 (англ.)

Приводится описание механизированного произ-ва листового, тарного, электротехнич., строительного закаленного стекла для труб, стекловолокна и стеклопластов. Колбы для электроламп формуются на машинах, выдувающих их из непрерывно движущейся ленты стекла со скоростью 750—1000 *м/мин*. В произ-ве тарного стекла широко применяется покрытие изделий силиконом. Для строительства самолетов используют закаленные стекла, склеенные поливинилбутиралевой пленкой, обладающей высокой прочностью и адгезией к стеклу при нагревании под давлением. Термостойкость такого стекла достигает 300°, однако сейчас необходим материал, который выдержал бы нагрев свыше 800°. Предполагают, что силиконы смогут удовлетворить этим требованиям. Сварка соединений труб из боросиликатного стекла производится электроиндукционным методом в сочетании с газовым нагревом без металлич. электродов. Закаленные стеклянные высоковольтные изоляторы доказали свое преимущество перед обычными фарфоровыми, так как они не пробиваются грозовыми разрядами. Стекловолокно и стекловата широко применяются для целей тепло-, электро- и звукоизоляции. Из стеклопластов изготовляют каски для пожарных, кузова автомашин, лодки, части самолетов, прозрачные кровельные листы и т. д. Этот материал успешно конкурирует со сталью и легкими высокопрочными металлич. сплавами.
А. Бережной

8758. **Состав глазури, теория строения стекла и ее применение к глазурям. Блур** (Glaze composition, glass structural theory and its application to glazes. Bloor E. C.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1956, 55, № 10, 631—656. Discuss., 656—660 (англ.)

Описаны типы электрокерамич. масс (фарфор, стеатит, циркон, кордиерит, титанаты Ba и Mg) и глазурей (Г) для них. Обсуждаются ограничения в применении мол. ф-л сырых Г, связанные с неполнотой хим. р-ций, летучестью, р-циями в контактной зоне между отдельными составляющими Г и керамич. основы, с наличием газообразных включений и расстекловыванием. Выведены соотношения, связывающие т-ру «вызревания» Г (комплекс процессов, происходящих в шихте до окончательного образования нормального глазурного покрытия) с R = суммарное содержание O_2 в молекулярной формуле/суммарное содержание ионов-стеклообразователей и P = суммарное содержание O_2/суммарное содержание ионов-модификаторов (Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Be, Pb, Zn) и с процентным содержанием катионов-модификаторов для алюмосиликатных и алюмоборосиликатных Г. R является мерой кол-ва атомов O, связанных с атомом Si одной связью: чем ниже значение R, тем прочнее сетка стекла. P является мерой кол-ва атомов O_2, приходящихся на каждый ион-модификатор согласно Стевелсу, P является мерой кол-ва «дыр» в сетке. способных принять ион-модификатор. Крит. значение P, когда все дыры заполнены, будет зависеть от типа катиона, а в случае сме-

20*

си катионов (как в Г) — от требований среднего координационного числа. Для стекол, содержащих Si^{4+} и Al^{3+} R колеблется в пределах от 2,64 до 1,96, а P от 3,5 до 21,6, так что большинство Г содержит не более, чем один атом O с одной связью. Получена температурная кривая P, показывающая, что влияние числа ионов-модификаторов преобладает над влиянием их типа. Установлена почти прямолинейная зависимость между процентом ионов-модификаторов и т-рой «вызревания» Г. В боросодержащих Г в отличие от алюмосиликатных содержание B_2O_3 и Al_2O_3 может сильно меняться, поэтому здесь следует ожидать широкого разброса R и P. Автор полагает что в обычных Г все B_2O_3 и Al_2O_3 присоединяют O_2 из окислов-модификаторов. При т-ре «вызревания» Г Al_2O_3 образует тетраэдры AlO_4^-, а B_2O_3 — неустойчивые связи B—O—B. Если Г охлаждаются медленно, то они получаются очень мягкими и неустойчивыми. Обсуждается применимость результатов работы в области технологии стекла к таким свойствам Г, как поверхностное натяжение, вязкость, склонность к кристаллизации, термич. расширение; приведены таблицы коэф. для поверхностного натяжения и термич. расширения стекол и Г. Силикатные расплавы с высоким значением R и низким значением P оказались наиболее легко кристаллизующимися. А. Бережной

8759. Физико-химические свойства глазурей. Барзаковский В. П. В сб.: Физ.-хим. основы керамики. М., Промстройиздат, 1956, 215—241

Обзор. Приводятся данные о напряжениях в глазури. Указывается на изменения, которые происходят во время обжига, а также на процессы, протекающие в глазури в период ее службы или просто хранения глазурованного изделия. Приводится теоретич. обоснование влияния глазури на механич. прочность фарфора. Т. Лекарева

8760. Физико-химическая природа некоторых пороков глазурей. Блюмен Л. М. В сб.: Физ.-хим. основы керамики. М., Промстройиздат, 1956, 257—263

Исследовано влияние отдельных окислов на образование промежуточного слоя и на сопряженность глазури с керамич. основой. Исходным материалом служили глазури для высоковольтного фарфора. Петрографич. исследование прозрачных шлифов показало, что белая глазурь на электрофарфоре не создает контактного слоя, доступного для рассмотрения под микроскопом. Коричневая глазурь образует промежуточный слой заметной толщины, в среднем 20 μ; по кристаллич. строению этот слой представляет собой иглы муллита. Замещение же 5% Al_2O_3 в коричневой глазури соответствующим кол-вом ZrO_2 в виде циркона настолько ослабляет образование контактного слоя, что он становится незаметным. Установлено, что причиной вспучивания является гидролиз глазурей, который вызван длительным их хранением в тонкомолотом состоянии. Свободные щелочи в результате гидролиза частично карбонизируются. Так как диссоциация их происходит при т-ре размягчения легкоплавких глазурей, то выделяющийся при этом углекислый газ и вызывает вспучивание. Т. Лекарева

8761. О причинах образования волосных трещин в гончарной глазури. Стасевич Н. Н., Стекло и керамика, 1957, № 6, 9—14

Исследовано влияние различных форм кремнезема на образование волосных трещин в гончарной глазури. В состав исходной шихты (70% окиси свинца и 30% сухой огородной земли) вводился кремнезем как добавка в возрастающих кол-вах в форме грузинского диатомита и в форме кварцевого песка. Обжиг шихты производился в керамич. лодочках до 970° с выдержкой в течение 4 час. и последующим медленным охлаждением. Установлено, что диатомитовая добавка кремнезема значительно эффективнее в борьбе против цека по сравнению с добавкой кварцевого песка. Оптимальное ее кол-во 20%. Выявлена зависимость между т-рой обжига и числом образующихся при хранени в глазури волосных трещин, показывающая, что при снижении т-ры обжига треск уменьшается. В результате исследования микроструктуры глазурей установлено, что основной причиной образования цека в гончарной глазури являются не разные коэф. расширения глазурного слоя и черепка, а ее микроструктура, т. е. наличие кристаллич. решетки в главном компоненте шихты — в кремнеземе. Г. Масленникова

8762. Влияние керамических покрытий на крип сплавов. Катхилл, Ричмонд, Тай (Effect of ceramic coatinge on creep of alloys. Cuthill J. R., Richmond J. C., Tighe N. J.), Industr. Heat., 1957, **24**, № 3, 582, 584, 586, 588 (англ.)

Образцы различных сплавов на основе 80 Ni — 20 Cr покрывались керамич. жароупорным слоем. Состав покрытия (в вес. ч.): фритта 67,5, CeO_2 32,5, глина 5. Состав фритты (в%): SiO_2 51,02, BaO 25,51, BeO 10,20, P_2O_5 2,04, CaO 6,12, ZnO 5,10. Образцы испытывались на текучесть при различных т-рах (от 980 до 1200°). Нанесение покрытий снижает текучесть металла при некоторых условиях до 50% от начальной величины. В незащищенных сплавах при нагревании и растяжении образуются пустоты, не возникающие на покрытых образцах. М. Серебрякова

8763. Влияние керамических покрытий на крип сплавов. Катхилл, Ричмонд, Тай (Effect of ceramic coatings on creep of alloys. Cuthill J. R., Richmond J. C., Tighe N. J.), Metal Prod. Manufact., 1957, **14**, № 4, 34—35 (англ.)

Рассмотрено влияние керамич. покрытий на крип двух (A и C) жаростойких сплавов, содержащих 80 вес.% Ni и 20% Cr. Сплав A отличался от сплава C большим содержанием Mn, Si и Fe. Покрытие было составлено (в вес.%): из 67,5% фритты № 435 N. B. S, 32,5% CeO_2 и 5% глины, применяемой для приготовления эмалей. Фритта № 435 содержала (в мол.%): SiO_2 51,02, BaO 25,51, BeO 10,20, P_2O_5 2,04, CaO 6,12 и ZnO 5,10. Испытания проводились при 1010, 1060, 1105, 1150° под нагрузкой 42, 84, 154 *кг/см²* в течение 0—100 час. Установлено, что покрытия уменьшают крип сплавов на $\sim$50%. Исследование микроструктуры покрытых и непокрытых образцов показало, что в образцах без покрытий после испытания на крип наблюдается большое число пустот, а в образцах с покрытиями после таких же испытаний пустоты либо отсутствуют, либо их очень мало. Отмечается, что при 1010° покрытия недостаточно пластичны и растрескиваются под нагрузкой 154 *кг/см²*. При более высоких т-рах растрескивания покрытий не наблюдается. В. Кушаковский

8764 К. Конструкция стеклянных форм и стеклянных изделий. Трнка (Konstrukce sklářských forem a skleněných výrobků. Trnka Josef. Praha, SNTL, 1957, 315 s., il., 20,40 Kčs.) (чешск.)

8765 П. Стекло для герметического запаивания сосудов из тугоплавкого стекла. Хикита (硬質ガラスの氣密封緘用ガラス。疋田中一) [株式會社日立製作所, Кабусики Кайся Хитати Сэйсакусё]. Японск. пат. 4641, 26.07.54

Предлагается вместо стекла, применяемого в настоящее время для герметич. запаивания стеклянных сосудов из тугоплавкого стекла или какого-либо другого материала и имеющего хим. состав (в %): PbO 70, ZnO 10, SiO_2 50, B_2O_3 15, применять стекло хим. соста-

ва: PbO 25—45, ZnO 20—40, SiO_2 10—30, B_2O_3 10—20. Т-ра размягчения (510°) последнего довольно близка к т-ре размягчения (570—580°) тугоплавкого стекла. Коэф. расширения этих стекол соответственно равны 40—50 × 10^{-7} и 50 × 10^{-7}. В. Зломанов

8766 П. **Полировочный состав для придания изделиям матового блеска. Камино** (艶出研磨剤の製造法. 神野哲郎). Японск. пат. 7847, 27.10.55

К NaOH добавляют Na_2SiO_3; когда в смеси прекратится экзотермич. р-ция и т-ра смеси начнет понижаться, к ней добавляют животные или растительные масла и Na_2CO_3. Затем вновь добавляют $CaCO_3$, тальк, морские водоросли, вулканич. пепел и воду, все это хорошо перемешивают, охлаждают на воздухе и дают затвердеть. Примерный состав (в %): NaOH (чистота свыше 94) 1,8, Na_2SiO_3 (растворимое натриевое стекло) 2,3, Na_2CO_3 0,8, жиры (кокосовое масло) 1,0, $CaCO_3$ (порошок) 40,0, вулканич. пепел (порошок) 10,0, морские водоросли (порошок или в виде р-ра) 0,1, тальк (порошок) 20,0 и вода 24,0. В. Зломанов

8767 П. **Клеящее вещество на основе растворимого стекла. Ландер** (Klebstoff auf Wasserglasbasis. Lander James G.) [Diamond Alkali Co.]. Пат. ФРГ 948072, 30.08.56

Способ изготовления клеящего в-ва (КВ) с использованием растворимого силикатного стекла. КВ отличается высокой адгезионной способностью по отношению к в-вам, содержащим целлюлозу, и, с другой стороны, отсутствием адгезионной способности по отношению к нагретым металлич. поверхностям. На нагреваемую металлич. поверхность, не удерживающую или плохо удерживающую КВ на основе щел. бихромата, наносится водн. р-р силиката Na, содержащего 0,1—1% щел. бихромата, 2—10% мочевины, 0,5—3% сахара и 1—4% сульфата Mg. По патенту 79,6 вес.% основной части КВ состоит из 71,3 вес.% водн. р-ра силиката Na ($Na_2O:SiO_2$ 1 : 2,5 до 4, 35—45% твердого в-ва), 0,3 вес.% бихромата Na, 8 вес.% каолина и небольшого кол-ва анионной связки, содержащей в 100% КВ 5% мочевины, 1% неочищ. маисового сахара, 1,4% сульфата Mg и 13% воды. Г. Масленникова

8768 П. **Способ нанесения на стеклянные, металлические и другие поверхности пленок, понижающих отражение. Вейссенберг** (Verfahren zur Herstellung reflexionsvermindernder Schichten auf Gläser, Metallflächen u. dgt. Weissenberg Gustav) [Ernst Leitz G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 940137, 8.03.56

Пленки получаются путем окунания предмета в воднорастворимые соединения кремневой к-ты или ее производных и последующего удаления из пленки составных частей, не содержащих кремневой к-ты. Для получения пленок, особо сильно понижающих отражение, к рабочему р-ру прибавляются в-ва, которые выделяют часть кремневой к-ты в коллоидальной форме. Такими добавками могут быть соли одноосновных оксикислот, замещ. бензойные к-ты и их производные, замещ. фенолы и их производные, простые высшие спирты. Для стабилизации р-ра можно применять декстрин или олеиновокислый натрий. Для получения пленок с высокой твердостью к р-ру добавляют гетероциклич. соединения, напр. диоксан, фуран и их производные. Твердость пленки можно также увеличить путем нанесения добавочной защиты из кремневой к-ты. Д. Левин

См. также: Определение размолоспособности стекла 8302. Сов. стекольн. пром-сть за 40 лет 6820. Окраска аметиста 7053. Кальциниров. сода для стекольн. пром-сти 8590. Рац. способ серебрения зеркал, изделий с добавкой к р-ру йода 8608

Вяжущие вещества. Бетоны и другие силикатные строительные материалы

Редакторы *Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев*

8769. **Производство извести в ряде стран мира. Нибс** (Contrasts as observed on a tour of lime installations in many parts of the world. Knibbs N. V. S.), Pit and Quarry, 1956, 49, № 6, 78—82, 84 (англ.)

Кратко описано состояние и характерные особенности пром-сти по добыче известняка и произ-ву извести. В. Довжик

8770. **Определение добавки цемента в извести «канкар» по различиям в зерновом составе. Сингх, Вир** (Detection of cement adulteration in kankar-lime samples by differential size separation. Singh Raghbir, Vir Dharam), Sci. and Culture, 1957, 22, № 10, 575—576 (англ.)

Разработан способ колич. определения добавки портланд-цемента в местной строительной извести «канкар», основанный на различном содержании фракций +170 и —170 меш в цементе, извести и их смеси. Известь «канкар» с добавкой портланд-цемента от 2 до 6% обладает значительно более высокой прочностью на растяжение, чем чистая известь. Б. Левман

8771. **Оборудование известковой промышленности (на заводах США). Сергеев М.**, Строит. материалы, 1957, № 6, 37—38

8772. **Пластические деформации в гипсовых изделиях. Передерий** (Plastyczne odkształcenia występujące w elementach gipsowych. Pieriedierij I. A.), Cement. Wapno. Gips, 1957, 13, № 5, 100—101 (польск.)

Описываются результаты изучения явлений пластич. деформации (ПД) в изделиях из обычного и высокопрочного гипса. Проводились физ.-мех. испытания, микроскопич., электронномикроскопич. и рентгенографич. исследования образцов из гипса и гипсобетона. Делается вывод, что изделия из обычного гипса не выдерживают никакой нагрузки, кроме собственного веса, в то время как изделия из высокопрочного гипса дают незначительную величину ПД (1,17 *мм/м* при сжимающей нагрузке 23,75 *кг/см²* в течение 11 дней) и могут быть использованы в качестве стеновых материалов. Такая же картина наблюдается и при испытании изделий из обычного и высокопрочного гипса на изгиб. Подчеркивается значение формы и величины кристаллов, образующихся при насыщении гипсовых изделий водой, а также длины микроканалов для ПД в гипсовых изделиях. Б. Левман

8773. **Назревшие вопросы новой классификации цементов. Евдокименко А., Зубков И.**, Строит. материалы, 1957, № 6, 22—24

8774. **Свободная CaO в цементе и влияние добавки Rajasil на химическую стойкость цемента. Лохер** (Das freie CaO des Zements und die Wirkung des Betonzusatzmittels Rajasil auf die chemische Widerstandsfähigkeit des Zements. Locher F. W.), Zement-Kalk-Gips, 1957, 10, № 6, 221—231. Дискус., 231—239 (нем.; рез. англ., франц.)

Автор указывает на отсутствие зависимости между хим. стойкостью цементов и содержанием в них свободной CaO. Предлагаемый Мейер-Грольманом модуль агрессивности ошибочен, так как величина этого модуля, определяемая по ф-ле, зависит почти исключительно от содержания в цементе C_3A. Поставленная автором проверка эффективности добавки Rajasil (смесь различных флюатов с содержанием 150 *г* фтора в 1 *кг* смеси) дала отрицательные результаты. См. также РЖХим, 1957, 1697. Е. Штейн

8775. **Дискуссия по статье: Гейз, Робертсон «Некоторые исследования гидросиликата кальция (I)—то-**

берморита.— Ответ автора (Some observations on calcium silicate hydrate (I)—tobermorite by R. Gaze, and Robert H. S. Robertson. Discussion.—), Mag. Concrete Res., 1956, 8, № 24, 167—168 (англ.)
К РЖХим, 1957, 41962.

8776. Повышение прочности характеристик двухкальциевого силиката. Тихонов В. А., Шпынова Л. Г., Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1957, 2, № 1, 115—120

Состав и микроструктура продуктов гидратации двухкальциевого силиката изменяются в зависимости от условий твердения и от действия поверхностно-активных в-в. Пропарка образцов без добавок при 100° приводила к повышению прочности на 90%. Добавка хлористого кальция в кол-ве 2% от веса цемента приводила к повышению предела прочности образцов при сжатии в 3,8 раза при нормальном твердении (т-ра 20°) и в 1,4 раза при твердении в автоклаве при 4,5 *ати*. Добавка 0,1% фталевой к-ты или стеарата натрия повышала на 30—60% прочность образцов, твердевших в нормальных условиях, и значительно понижала прочность образцов, подвергнутых автоклавной обработке. М. Маянц

8777. Устойчивость гидросульфоалюмината кальция в портланд-цементном камне. Будников П. П., Горшков В. С., Докл. АН СССР, 1957, 113, № 6, 1272—1275

При исследованиях хим. и рентгенографич. методами устойчивости во времени гидросульфоалюмината кальция (ГК), образовавшегося в цементном камне, установлено, что ГК является устойчивым во влажной среде при 20—22°. При тепловлажностной обработке, в том числе автоклавной, ГК начинает разлагаться при 40° с выделением свободного гипса. Указывается, что связывание гипса в портланд-цементах различного минералогич. состава происходит с различной скоростью. Е. Штейн

8778. Влияние различных веществ на процесс схватывания и твердения портланд-цемента. Гриберник, Якус (Vpliv dodatkov na vezanje in strjevanje portlandskega cementa. Hribernik E., Jakus J.), Vest. Slov. kem. društva, 1956, 3, № 3-4, 135—142 (словенск.; рез. нем.)

Повышение т-ры ускоряет процесс схватывания портланд-цемента (I). Прибавление полуводного гипса при т-рах от 20 до 100° не оказывает влияния на схватывание I. Сахар, предварительно растворенный в воде, даже в незначительных кол-вах при т-рах от 20 до 100° сильно замедляет процесс схватывания I. При 100° и В/Ц, равном 0,50, Na_2CO_3 и ZnO ускоряют схватывание I, а при нормальной т-ре ZnO является замедлителем. Гуматы, костяной клей и лигниты являются сильными замедлителями процесса схватывания цемента. С. Типольт

8779. Способ ускоренного определения содержания SO_3 в цементах. Фогель, Шлезир (Schnellbestimmung des SO_3-Gehaltes in Zementen. Vogel Erich, Schlesier Klaus Jürgen), Silikattechnik, 1957, 8, № 6, 241—242 (нем.; рез. англ., русск.)

Описание достаточно точного ускоренного способа определения содержания SO_3 в цементах путем измерения с помощью фотоэлектрич. колориметра абсорбции света при р-ции обменного разложения $BaCl_2$ в кислых водн. суспензиях $BaSO_4$. Длительность определения составляет 25—30 мин. Результаты определения хорошо согласуются с данными, получаемыми при весовом анализе. Е. Штейн

8780. О коэффициенте прочности портланд-цемента на сжатие и на изгиб. Йосии, Харада, Канда (ポルトランドセメントの壓縮, 曲げ强さ比について. 吉井豊藏丸, 原田賢, 神田衛), セメント技術年報, Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc., 1956, 10, 330—334 (японск.)

8781. О зависимости между контракцией и прочностью портланд-цемента. Колобов Е. М., Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1957, 2, № 1, 135—137

Экспериментально установлено, что величина контракции трех различных по минералогич. составу портланд-цементов и величина их прочности взаимопропорциональны. Г. Копелянский

8782. Свойства норвежского цемента. Твердение при низких и высоких температурах. Рутле (Våre cementers kvalitet. Herdning i varme og kulde. Rutle Johs.), Tekn. ukebl., 1957, 104, № 24, 491—499; № 25, 505—512 (норв.)

Описаны испытания норвежского стандартного и быстротвердеющего цементов. К. Герцфельд

8783. Структура клинкера белого цемента. Кальеха (Sobre la estructura del «clinker» de cemento blanco. Calleja J.), Rev. cienc. apl., 1957, 11, № 2, 119—122 (исп.)

Подвергались исследованию зерна клинкера белого цемента с целью определения постоянства состава в различных участках. Установлено, что содержание SiO_2 возрастает от поверхности к центру частицы, а содержание CaO растет от центра частицы клинкера к поверхности. Кол-во жидкой фазы в клинкере белого цемента приблизительно в три раза меньше, чем в клинкере портланд-цемента. И. Крауз

8784. Результаты некоторых испытаний отделочных цементов. Миядзава, Тадзава (塗装用セメントに關する 2,3 の試驗結果. 宮澤淸, 田澤正登), セメント技術年報, Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc., 1956, 10, 173—177 (японск.)

8785. Шарообразный брикет для шахтных печей. Морачевский М., Козинский Н., Строит. материалы, 1957, № 6, 33

Приведена технология брикетирования. М. Степанова

8786. Условия эксплуатации вращающейся печи, имеющей расход тепла в 650 *ккал* на 1 *кг* клинкера. Эйген (Betriebsbedingungen des Zementdrehofens mit 650 kcal Wärmeaufwand je kg Klinker. Eigen Hans), Tonind.-Ztg, 1957, 81, № 11-12, 185—192 (нем.)

Рассматривается термофизика основной и дополнительной тепловых систем вращающейся печи, снабженной камерой предварительного подогрева и холодильником. В целях снижения расхода тепла до 650—700 *ккал/кг* клинкера необходимо надежно изолировать все зоны печи так, чтобы в главной системе теплопотери при излучении и конвекции не превышали 120—140 *ккал/кг*. Предлагается устройство камеры подогрева с перепадом между т-рами газа и обжигаемого сырья в 100°, причем частичное удаление углекислоты должно происходить в нижней зоне камеры подогрева; а также устройство противоточного трубного холодильника или скоростного шахтного холодильника. Трубный холодильник должен иметь наклон $\leqslant 1—2\%$. Приведенные подсчеты показывают, что даже при кол-ве вторичного воздуха в холодильнике, равном 0,80 *нм³/кг* клинкера, клинкер может быть охлажден до 100—200°. Термич. к. п. д. такого холодильника равен 78%; устройство головки печи позволяет поддерживать высокие т-ры вторичного воздуха (~1000°). Сжигание угольной пыли должно происходить при 30—60% избыточного воздуха. Е. Штейн

8787. Регулирование обжига в цементных печах. Паризи (La régulation de la cuisson au four de cimenterie. Parisis J.), Silicates industr., 1957, 22, № 5, 271—279 (франц.)

Рассмотрена зависимость регулирования работы пе-

ия от величин теоретич. и действительной т-р факела и кол-ва подаваемого в печь шлама. И. Смирнова

8788. **Состояние газового потока и факела при сжигании угольной пыли в длинных вращающихся печах, работающих по мокрому способу. Борнштейн** (Strömungsverhältnisse und Kohlenstaubflamme in langen Naßdrehöfen. Bornschein Gerhard), Silikattechnik, 1957, 8, № 5, 195—200 (нем.; рез. русск., англ.)

Анализируются факторы, влияющие на состояние газового потока и кол-во отходящих газов (т-ра и скорость газов, распределение давления по длине вращающейся печи). Приводятся требования к конструкции нагнетающих вентиляторов и сопел для подачи воздуха. Излагается метод расчета длины факела, перечисляются факторы, влияющие на его длину. Отмечается большое значение равномерной подачи во вращающуюся печь сырья и топлива и, в связи с этим, описывается новая форма бункера для угольной пыли. Е. Штейн

8789. **Гидровоздушное охлаждение клинкера. Астанский Л.**, Строит. материалы, 1957, № 6, 7–11

Исследовалось влияние гидро- и гидровоздушного охлаждения клинкера (К) на его структуру, свойства цемента (Ц), размалываемость К, производительность мельниц и печей (П) и также на уд. расход тепла при обжиге. Предварительными опытами, проведенными на 70-*м* вращающейся П Подольского завода, было установлено, что гидроохлаждение К с т-рой 1350° повышает активность Ц не менее, чем на одну марку. Содержание алита в К увеличивается на 5—10% при одновременном уменьшении кол-ва свободной CaO; кол-во периклаза в К, содержащем до 10% MgO, уменьшается, по сравнению с медленным охлаждением, на 1—4%, причем периклаз характеризуется более мелкой кристаллизацией; Ц выдерживает автоклавную пробу на равномерность изменения объема, что отсутствует при обычном охлаждении К. В связи с большей размолоспособностью К производительность мельниц увеличилась на 40—50%. Е. Штейн

8790. **Весы и устройства для взвешивания строительных материалов. Тыбор, Цоуфал** (Váhy a zařízení pro odvažování stavebních hmot. Tybor J., Coufal J.), Stavivo, 1957, 35, № 6, 243—245 (чешск.; рез. русск., англ., нем., франц.)

Описаны различные виды весов и дозаторов, вспомогательные установки для дистанционного управления и регистрации. М. Степанова

8791. **Аэрация порошкообразных материалов. Гембица** (Aeracja materiałów proszkowych. Gębica Marian), Cement. Wapno. Gips, 1957, 13, № 5, 101—104 (польск.)

Описывается применение аэрации сухих порошкообразных материалов в цементной пром-сти и родственных отраслях: 1) для выгрузки из силосов цемента, извести, гипса, летучей золы, крахмала; 2) для перемешивания и гомогенизации материалов; 3) для транспортировки сухого порошка пневматич. способом. Освещается опыт США, ФРГ, ГДР, Чехословакии по применению керамич. и др. пористых плиток для аэрирования цемента в силосах. Фирма Смидт применяет в этих целях спец. аэрационные трубки с отверстиями по длине для подачи воздуха под давлением в силос. Б. Левман

8792. **Определение размалываемости материалов в мельницах. Канневурф** (Research pushes grindability guesses into the background! Kannewurf A. S.), Rock Prod., 1957, 60, № 5, 86—91, 116, 118, 121, 122 (англ.)

Описываются опыты по измельчению сырьевых материалов и клинкера, проводившиеся для разработки метода определения размалываемости (или сопротивления размолу) твердых материалов. Опыты проводились в лабор. шаровой мельнице 300 × 300 *мм*, работавшей при постоянной загрузке в замкнутом цикле, но без сепаратора, со скоростью 70 об/мин. Тонкость помола составляла —200 меш. На основе полученных результатов в соответствии с эмпирич. ф-лой Бонда выведен «показатель работы», который позволяет рассчитать потребный расход энергии на измельчение материала до заданной степени тонкости с помощью следующей ф-лы: $W = 10\ W_i/\sqrt{P} - 10\ W/\sqrt{F}$, где W — потребная энергия в *квт-ч*; W_i — показатель работы; P и F — размеры зерен материала (в μ), проходящих на 80% через сито 200 меш (74 μ). Получены следующие данные о размалываемости различных материалов в цементном произ-ве: клинкер — от 0,938 до 1,210 *г* в течение 1 оборота мельницы (в среднем 1,095); сырьевые материалы — от 0,776 до 2,850 *г/об*; наилучшей размалываемостью обладает ракушечник — 2,85 *г/об*. Спец. исследования проводились по вопросу о влиянии химико-минералогич. состава клинкера на его размалываемость. Последняя ухудшается с повышением силикатного модуля и улучшается с увеличением содержания Al_2O_3 и Fe_2O_3, а также C_3S, C_3A и C_4AF. Б. Левман

8793. **Свойства пуццоланового цемента, приготовленного способом перемешивания и совместного перемалывания с летучей золой. Касай, Сасаки, Танака** (フライアッシュの混合と混合粉砕によるポゾランセメント. 笠井伍朗, 佐々木滋郎, 田中尚), セメント技術年報, Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc., 1956, 10, 227—232, дискус. 232 (японск.)

8794. **К вопросу твердения цементов пуццоланового типа на основе доломитовой извести. Вектарис, Яницкий, Митузас** (Dolomitinių kalkių pucolaninio tipo cementų kietėjimo klausimu. Vektaris B., Janickis J., Mituzas J.), Kauno politechn. inst. darbai, Тр. Каунасск. политехн. ин-та, 1957, 5, 137—147 (лит., рез. русск.)

Проведены термографич., рентгенографич. и физ.-мех. исследования. В системе $CaO—MgO—SiO_{2(акт.)}—H_2O$ при обычной т-ре, а также в автоклавных условиях (8 *ати*, 8 час.), сначала р-ция происходит между активным кремнеземом и $Ca(OH)_2$, после чего при наличии свободного кремнезема связывается и $Mg(OH)_2$. В зависимости от соотношения $MgO : SiO_2$ могут образоваться 2 гидросиликата Mg. Рентгенографически установлено лишь менее основное соединение, соответствующее минералу серпентину. Пуццолановые цементы наилучшего качества получаются из такой доломитовой извести, которая обладает гидравлич. свойствами вследствие содержащихся в ней глинистых примесей. М. Степанова

8795. **К вопросу об использовании грунтов в качестве пуццоланы. Мехра** (A new approach to the problem of surki as a puzzolana. Mehra S. R.), Indian Ceram., 1957, 3, № 10, 301—308 (англ.)

Из глинистых грунтов можно получить активную добавку, однако в каждом отдельном случае необходимо проверять ее активность по методу поглощения извести. Оптимальная т-ра обжига неодинакова для различных грунтов и зависит от их минералогич. состава. Она лежит в интервале т-р, в котором происходит разрушение структуры глины. Реакционная способность тесно связана с кристаллич. структурой продуктов разрушения. Окислы железа в некоторых условиях оказывают существенное влияние на активность грунтов. И. Смирнова

8796. Свойства некоторых глиноземистых цементов. Гицен, Харт, Мак-Зура (Properties of some calcium aluminate cement compositions. Gitzen W. H., Hart L. D., MacZura G.), J. Amer. Ceram. Soc., 1957, **40**, № 5, 158—167 (англ.)

Изучались свойства 6 составов глиноземистого цемента, содержащих от 64 до 86% глинозема, в целях создания высококачеств. огнеупорных материалов. Установлено, что свойства этих цементов являются функцией минералогич. состава. Преобладающими гидравлич. фазами в исследованных цементах являются CA и CA_2, а также их смеси. Вяжущие свойства CA в 1,7 раза превышают вяжущую способность CA_2, но CA не обладает достаточной огнеупорностью для службы в температурном интервале 1650—1750°. Оптимальным с точки зрения получения алюмосиликатных литых огнеупоров высокой прочности и огнеупорности оказался состав $CA_{2,5}$. Цемент этого состава позволяет получить огнеупоры, обладающие превосходной линейной стабильностью, повышенной прочностью в условиях высоких т-р и хорошим сопротивлением скалыванию. Добавка этого цемента в кол-ве 15—25% к обычным глиноземистым огнеупорам значительно улучшает их свойства. Новый цемент может храниться без потери активности до 1 года. Б. Левман

8797. Глиноземистый цемент. Йосики (アルミナセメント. 吉木文平), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan., 1956, **64**, № 720, C94—C98 (японск.)

Краткое изложение работ по исследованию и применению. М. Гусев

8798. Обзор цементного производства Японии (わ∅が國セメント生産概要), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1957, № 121, 39—40 (японск.)

8799. Расширение Канадской цементной компании. Дайс (Canada cement expands with erection of new facilities beside old plant at Fort Whyte. Dies A. S.), Pit and Quarry, 1956, **49**, № 2, 104—105, 108—110, 112—113, 116—118 (англ.)

Описаны технологич. схемы, оборудование, контроль качества на реконструированном з-де в Fort Whyte, работающем по мокрому способу. В. Довжик

8800. Новый цементный завод и ангидритовый рудник. Грайндрод (Solway's new cement plant and anhydrite mine. Grindrod John), Pit and Quarry, 1956, **49**, № 6, 102—103, 128 (англ.)

На базе ангидритового рудника сооружен з-д по произ-ву цемента и серной к-ты. Дробленый ангидритовый камень размалывается в шаровых мельницах вместе с предварительно высушенными глиной и коксом. Обжиг клинкера при т-ре ~1600° производится в двух вращающихся печах длиной 70 и диам. 3,4 *м* каждая; производительность 140 *т* клинкера в сутки. В. Довжик

8801. Применение дифференциального термического анализа для исследования гранулированных доменных шлаков. Курдовский, Стох (Zastosowanie różnicowej analizy termicznej do badania granulowanych żużli wielkopiecowych. Kurdowski Wiesław, Stoch Leszek), Cement. Wapno. Gips, 1957, 13, № 5, 93—100 (польск.)

Проводились опыты по определению гидравлич. активности гранулированных доменных шлаков (Ш) с помощью дифференциального термич. анализа (ДТА). Некоторые образцы дополнительно исследовались рентгенографич. способом, чтобы определить изменения структуры Ш после тепловой обработки. Полученные результаты показывают, что метод ДТА дает возможность ускоренного определения гидравлич. активности Ш и установления эмпирич. зависимостей между поверхностным эффектом и прочностью Ш. На основе термограмм ДТА можно разделить Ш на три типа: 1) с двумя термич. эффектами при 870—880° и 960—980°; 2) с одним эффектом при 880°; 3) с одним эффектом при 880° и очень слабым вторым эффектом; первый эффект соответствует кристаллизации стекловидной фазы. В конечных шлаках при рентгенографич. исследовании обнаружены минералы геленит, окерманит, мервинит, ларнит и стедит. Б. Левман

8802. О смесях шлака с пылевидной золой, содержащих повышенное количество сульфата кальция и пониженное количество извести. Николь (Sur le mélange laitier-cendres volantes à teneurs élevées en sulfate de calcium et faibles en chaux. Nicol A.), Rev. matér. constr. et trav. publics, 1957, № 501, 157—164 (франц.; рез. англ.)

Содержание двуводного гипса в смеси составляло 10—25%, а CaO—1% и 0,5% от веса шлака. Прочность на сжатие образцов в 28-дневном возрасте составляла более 300 *кг/см²*. Однако наблюдалось самопроизвольное разрушение некоторых образцов, по-видимому обусловленное образованием и последующим превращением сульфоалюмината. И. Смирнова

8803. Шлако-портланд-цемент и возможности его производства. Кребс (Blast furnace slag cement and its possibilities. Krebs W. E.), Sci. and Culture, 1957, **22**, № 10, 554—558 (англ.)

Вкратце излагается история получения шлакопортланд-цемента (ШПЦ) как вяжущего, применяемого в различных областях строительства. Описываются возможности использования гранулированных доменных шлаков как сырьевого компонента при произ-ве портланд-цементного клинкера и в смеси с клинкером при помоле ШПЦ. Приводятся данные о прочности и др. строительно-технич. свойствах ШПЦ, а также экономич. расчеты, подтверждающие эффективность использования шлаков. В Индии имеются высококачеств. основные доменные шлаки. Проведенные исследования подтвердили их пригодность для произ-ва ШПЦ, не уступающего по прочностным и др. показателям портланд-цементу высоких марок. Б. Левман

8804. Цемент из гранулированных доменных шлаков. Гото (高水滓高炉セメント. 後藤一夫), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram Assoc. Japan., 1956, **64**, № 720, C88—C94 (японск.)

Показана зависимость прочности шлаковых цементов от их хим. и гранулометрич. состава. Приводятся результаты испытаний различных марок шлакового цемента на истирание и хим. стойкость. М. Гусев

8805. О гидравлических свойствах летучей золы. Ними (フライアッシュのポゾラン反應について. [illegible]見軍治), セメント技術年報, Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc., 1956, **10**, 221—227 (японск.)

8806. Местное вяжущее на основе Валькининкских меловых мергелей. Парфенов В. А., Liet. TSR mokslų Akad. darbai, Тр. АН ЛитССР, 1957, **2Б**, 41—59 (рез. лит.)

Наиболее приемлемой т-рой обжига меловых мергелей в производственных условиях для получения гидравлич. вяжущего (ГВ) следует считать 900—950°. Преобладающими компонентами ГВ являются $2CaO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot Al_2O_3$ и CaO. ГВ может быть применено в строительстве для изготовления р-ров высокой прочности или бетонов низких марок, особенно в смеси с 10—15% портланд-цемента. М. Степанова

8807. Оценка качества цементов при их использовании для изготовления бетонных изделий. Альбрехт (Die Zemente und ihre Beurteilung für die Herstellung von Betonwaren. Albrecht), Betonstein-Ztg, 1957, **23**, № 6, 397—403 (нем.; рез. англ., франц.)

Активность цемента (Ц) за последние 10 лет повышалась на 10—15% и в пределах марки значительно превышает стандартные требования. Рекомендуется объединение марок Z225 и Z325 в одну. Отмечается, что Ц, имеющие равную прочность при нормальной т-ре, могут иметь неодинаковую прочность при пониженных и повышенных т-рах. Ц могут значительно отличаться друг от друга в отношении развивающихся при твердении усадочных напряжений. Расширяющиеся Ц пока не нашли себе применения в виду невозможности их изготовления с точно заданной величиной расширения. Отрицается возможность устранения усадочных явлений путем добавления к Ц гипса на месте применения в виду затруднительности осуществления точной дозировки. Остаток на сите 0,09 *мм* не должен превышать, согласно DIN 1164, 20%; однако большинство Ц размолото значительно тоньше: при Z225 остаток составляет 5—10%, при Z325 0,5—5%. Е. Штейн

8808. **Применение гидрофобизующих добавок и вибродомола цемента для повышения эффективности легких бетонов и строительных растворов. Попов Н. А.**, Сб. Моск. инж.-строит. ин-та, 1957, № 15, 7—47

Рассматривается влияние поверхностноактивных и других добавок, а также вибродомола цемента на качество легких бетонов и р-ров. Рекомендуется применять мокрый домол цемента с добавками. Э. Эршлер

8809. **Изучение изменений в структуре цементного камня по способу измерения динамического модуля упругости цементного раствора. Тихонов В. А., Шпынова Л. Г.**, Докл. Львовск. политехн. ин-та, 1957, 2, № 1, 121—127

На основании хим. и физ.-хим. исследований установлено, что поверхностноактивные в-ва изменяют фазовый состав и структуру цементного камня, что приводит к изменению технич. свойств цементных р-ров и бетонов. В качестве показателя, определяющего степень и характер изменений в фазовом составе и структуре цементного камня, предлагается динамич. модуль упругости. Установлено также, что гидротермальная обработка, изменение зернового состава песка для цементных р-ров и введение в состав р-ров таких в-в, как $CaCl_2$, резко отклоняют кривую $E = f(R)$ от стандартной. Г. Копелянский

8810. **К установлению основного гидросиликата кальция в известковых бетонах. Петрович** (Príspevok k identifikácii základného kalciumhydrosilikátu vo vápenných betónoch. Petrovič Ján), Chem. zvesti, 1957, 11, № 4, 212—216 (словацк.; рез. русск., нем.)

Установлено наличие гидросиликата Са в известковых бетонах после их гидротермальной обработки. М. Степанова

8811. **Исследование электроосмоса для уменьшения воды в бетоне. Григорян Ю. М., Осипов Л. А.**, Гидротехн. стр-во, 1956, № 10, 15—18

Для установления оптимального режима электроосмоса бетона (Б), при котором из него удаляется максим. кол-во воды (В), применялись формы 20×20×10 *см*, в которых днище состояло из двойной металлич. сетки (катода) и тонкой бязевой прокладки. Анод — двойная сетка укладывалась на проштыкованную бетонную смесь сверху. Источником постоянного тока служили динамомашина или включенный в сеть селеновый выпрямитель. Кол-во удаленной В, выделившейся в результате самоуплотнения Б, оказалось наибольшим (до 13,4%) при напряжении 60—65 *в* и силе тока 2—4 *а*. Наиболее интенсивно В удаляется в первые 5—7 мин. Наряду с удалением В, при действии электротока наблюдается повышение т-ры, доходившее до 15—20° в первые 15 мин. и до 50—60° через 1 час. В. Довжик

8812. **О водоотделении бетона. Ниси, Нагасима, Ямакава** (コンクリートのブリージングについて. 西忠雄, 長島弘, 山川哲郎), セメント技術年報, Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc., 1956, 10, 313—319, дискус. 319 (японск.)

8813. **Экспериментальное исследование тепловой обработки (пропаривания и электропрогрева) высокомарочного бетона из жестких смесей на высокоактивных портланд-цементах. Вылев В. Н.**, Сб. Моск. инж.-строит. ин-та, 1957, № 23, 5—29

Добавка к бетону 1—2% $CaCl_2$ от веса цемента при нормальных условиях твердения ускоряет не менее чем в 2 раза нарастание прочности в первые двое суток по сравнению с бетоном без добавок. Добавка 1% $CaCl_2$ от веса высокоактивного портланд-цемента становится самой эффективной при пропаривании жесткого бетона при 80°. Кратковременная пропарка в течение 3—4 час. в сочетании с вышеуказанной дозировкой добавки позволяет получить прочность по окончании пропарки более 400 *кг/см²*, что важно при произ-ве предварительно напряженного железобетона. М. Маянц

8814. **Влияние добавки сульфитно-спиртовой барды на свойства бетона. Тукалло** (Wpływ dodatku wywaru posiarczynowego na właściwości betonu. Tukałło Jan), Mater. budowl., 1957, 12, № 6, 161—164 (польск.)

Изучалось влияние добавки сульфитно-спиртовой барды (ССБ) на свойства сборных бетонных элементов, изготовленных с пропариванием и автоклавной обработкой. Установлено, что при оптимальной дозировке ССБ (0,15—0,2% к весу цемента) можно снизить расход воды и тем самым цемента на 8—10%. Наилучший эффект пластификации достигается при применении высокоалитовых цементов. Добавка $CaCl_2$ ускоряет твердение элементов из пластифицированного бетона и дает возможность расформовывать их при твердении в нормальных условиях в срок ранее 7 суток. При применении пропаривания нельзя помещать изделия в камеру раньше чем через 12 час. после изготовления. Б. Левман

8815. **Зависимость между водоцементным отношением и прочностью бетона на индийском портланд-цементе. Рао, Рамасвами** (Relationship between water-cement ratio and strength of concrete made with an Indian portland cement. Rao U. G. K., Ramaswamy S. N.), Indian Concrete J., 1957, 31, № 3, 76—77, 92 (англ.)

Проведенные исследования подтвердили наличие прямой зависимости между величиной В/Ц и прочностью бетона, изготовленного на рядовом индийском портланд-цементе с применением местных заполнителей стандартного качества. Выведенная ф-ла прямолинейной зависимости была применена для расчета величины В/Ц при проектировании бетона различного состава по данным 7-суточных испытаний цемента в р-рах пластичной консистенции. Полученные результаты подтверждают пригодность ф-лы и совпадение фактич. данных с расчетными. Б. Левман

8816. **Практическая прочность бетона и результаты, получаемые при испытании. Грюн** (Druckfestigkeit von Beton — Prüfung und Praxis. Grün Wolfgang), Beton, 1957, 7, № 2, 34—39 (нем.)

Рассматривается зависимость временного сопротивления сжатию бетона от величины, формы, влагосодержания и скорости нагружения образца. Э. Э.

8817. **Некоторые вопросы определения прочности бетона с помощью молотка Шмидта. Кимура** (シュミットハンマーによるコンクリート強度判定上の 2,3 の問題. 木村惠雄), セメント技術年報, Сэманто гидзюцу

нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc., 1956, 10, 294—300 (японск.)

8818. **Конструктивный бетон на легких заполнителях. Клудж** (Structural lightweight-aggregate concrete. Kluge Ralph W.), J. Amer. Concrete Inst., 1956, 28, № 4, 383—402, дискус. 1957, 28, № 12, 1211—1214 (англ.)

Рассмотрены результаты работ по изучению свойств и физ. характеристик конструктивного бетона на легких заполнителях. Отмечается целесообразность применения воздухововлекающих добавок, заполнителей с непрерывной гранулометрией. Даются принципы подбора состава бетона. В. Довжик

8819. **Приготовление бетона с заполнителями из различных месторождений и его прочность. Хирано, Ямаути, Эгути** (生地を異にする骨材を用いたコンクリートの配合および強度について. 平野生三郎, 山内祐文, 江口勇), セメント技術年報, Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc., 1956, 10, 294—300 (японск.)

8820. **Завод песка и гравия. Гутшик** (What is an efficient sand and gravel plant? Gutschick Kenneth A.), Rock Prod., 1957, 60, № 5, 74—77, 110, 112 (англ.)

Описание з-да, работающего в штате Огайо с 1955 г. З-д выпускает 10 основных фракций заполнителя, которые могут быть смешаны в желаемом соотношении на конвейере. Дана технологич. схема. И. Смирнова

8821. **Обработка песка в целях улучшения гранулометрии. Левьян, Ситроен** (El tratamiento de las arenas, clave de los problemas granulométricos. Leviant I., Citroen B.), Rev. industr. y fabril, 1956, 11, № 121, 517—531 (исп.)

Описываются гидравлич. классификаторы, применяемые для удаления из песка пылевидных фракций (< 120 μ). И. Крауз

8822. **Вопросы производства и применения крупнопористого бетона в Латвийской ССР. Дзенис В., Черковский О.,** Научн. студ. работы. Латв. ун-т, 1957, сб. 2, 54—66

Обзор. М. Степанова

8823. **Крупнопористый бетон на горелых породах. Протас Л. Е.,** Шахтное стр-во, 1957, № 6, 27—28

Предлагается изготовлять крупнопористый (беспесчаный) бетон на горелых породах терриконников. Описана технология произ-ва. М. Степанова

8824. **Бетон на материалах вибропомола местного сырья. Долгих А. Н.,** Строит. пром-сть, 1957, № 6, 44—45

8825. **Исследование шлакобетонов, пробужденных на бегунах. Вольф, Леонович** (Badania żużlobetonów wzbudzanych w gniotowniku obiegowym. Wolf Józef, Leonowicz Roman), Prace Inst. budown. mieszk., 1957, 6, № 17, 17—27 (польск.)

Описываются результаты опытов по изготовлению пробужденного шлакобетона (ПШБ) на основе местных топливных шлаков, портланд-цемента марки 250 и гашеной извести. Изготовленные из ПШБ блоки были испытаны в условиях строительства и показали следующий прирост прочности по сравнению с 1-суточной: через 14 суток ~50%, через 28 суток ~65%, через 150 суток ~110%. Морозостойкость образцов из ПШБ также оказалась вполне удовлетворительной. Б. Левман

8826. **Автоматические весовые дозаторы для составляющих бетона. Гаузнер С. И.,** Измерит. техника, 1956, № 6, 85—87

Разработана и испытана конструкция нового дозатора периодич. действия для песка и щебня с электровибрационным питателем и фотоэлектрич. системой автоматики, у которого время одного цикла взвешивания сократилось в 3 раза, а точность взвешивания повысилась в 3—4 раза по сравнению с существующими электропневматич. дозаторами. В. Довжик

8827. **Об изменении прочности бетона при его водонасыщении. Мощанский Н. А.,** Гидротехн. стр-во, 1956, № 10, 18—23

Излагаются опытные данные и теоретич. положения о влиянии влажности среды на прочность бетона (Б). Испытания образцов Б на сжатие и изгиб, проведенные при различных условиях и продолжительности твердения (в воде, на воздухе, во влажной среде) и различной степени их водонасыщения (погружение в воду, кипячение), на цементах с различным содержанием C_3A и с введением в состав Б повышенных добавок $CaCl_2$ и гипса, позволили сделать предположения о причинах изменения прочности Б при различных влажностных условиях твердения. Оптимальной для твердения Б является воздушно-влажностная среда, которая благоприятна и для твердения гелеобразных новообразований в цементе и для формирования и длительной стойкости кристаллогидратов (КГ). Воздушно-сухая среда неблагоприятна для твердения гелеобразных новообразований и благоприятна для быстрого твердения КГ. Однако раннее или интенсивное обезвоживание может замедлить или прекратить процессы гидратации цемента и взаимодействия извести с активным кремнеземом (для пуццолановых цементов) или вызвать распад КГ. В. Довжик

8828. **Приготовление бетонной смеси с применением насыпного цемента и цементного молока. Винклер** (Výroba betonové směsi s použitím volného cementu o cementového mléka. Winkler Jan), Pozemní stavby, 1957, 5, № 5, 247—250 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Описаны приготовление цементного молока и бетонной смеси на бетонном з-де и транспортировка сырья к месту использования. Е. Стефановский

8829. **Гранулометрический состав летучей золы. Каёидзи, Нагаяма** (ポゾラン材としてのフライアッシュの粒度分析とその結果に對する考察. 第2報. 通地信義, 永山傳), 電力技術研究所所報, Дэнрёку гидзюцу кэнкюсё сёхо, J. Techn. Res. Lab., 1956, 6, № 4-5, 43—49 (японск.; рез. англ.)

Установлено, что распределение частиц летучей золы по размерам следует закону Розина — Раммлера. М. Степанова

8830. **Заводская отделка легкобетонных стеновых крупных блоков и панелей. Кошкин В. Г.,** Бетон и железобетон, 1957, № 6, 246—249

Обобщение опыта заводской отделки крупных блоков и панелей и изложение результатов исследования долговечности их лицевых слоев (ЛС) из декоративных бетонов (Б) и р-ров. Увеличение плотности и морозостойкости ЛС и уменьшение их усадки достигается при минимально возможном объеме пустот в смеси заполнителей. Оптимальные пределы В/Ц при изготовлении декоративных р-ров на кварцевом песке составляют 0,5—0,7; на дробленом песке 0,6—0,8 и при Б 0,7—0,9. Декоративные Б и р-ры выдержали 50-кратные испытания на морозостойкость при допустимом понижении прочности; понижение прочности отсутствует при добавлении 0,15—0,2% мылонафта; применение пластификатора ЦНИПС-1 не дало положительных результатов. Водопоглощение ЛС составляет 9,6—10,7%, коэф. паропроницаемости 0,008—0,01 *г/час·мм·м*. Сцепление ЛС и Б в 2,5—3 раза больше, чем обычной цементной штукатурки с кирпичной кладкой. Усилие на отрыв изделий от металлич. бетонных и деревянных поддонов составляет 5—30 *г/см²* и от гипсовых — 150—200 *г/см²*. Г. Копелянский

8831. **Эксплуатация бетонных заводов зимой на Куйбышевгидрострое. Полетаев А. С.,** Механиз. стр-ва, 1957, № 6, 3—7

8832. **Об измерении жесткости бетонных смесей техническим вискозиметром. Френкель И. М.,** Строит. пром-сть, 1957, № 6, 36—37

Для оценки пластичности любых бетонных смесей предлагается записывать кривую истечения самопишущим прибором, присоединенным к штанге вискозиметра. Для пластичных бетонных смесей должно выполняться условие: $t = -2K \ln[(2h - h_0) / h_0]\eta/\gamma$, где K — коэф. пропорциональности, η — вязкость смеси, γ — уд. вес смеси, h_0 — начальная высота столба смеси, h — высота столба смеси в данный момент. Состав смесей, истечение которых не подчиняется вышеприведенному условию, должен быть исправлен. М. Маянц

8833. **Усадка бетона. Мейер, Нильсен** (Svind hos beton. Meyer Erik V., Nielsen Knud E. C.), Nord. betong, 1957, 1, № 2, 129—153 (датск.; рез. англ.)

Обзор. Библ. 20 назв. К. Герцфельд

8834. **Вторичное твердение летнего бетона при его обводнении. Худавердян В. М.,** Изв. АН АрмССР. Сер. техн. н., 1957, 10, № 2, 51—62 (рез. арм.)

При вторичном обводнении бетона, твердевшего в сухой и жаркой среде, имеет место его вторичное твердение и упрочнение. М. Маянц

8835. **Ползучесть пробужденного бетона. Стасовская К. А.,** Тр. Киевск. автомоб.-дор. ин-та, 1957, сб. 3, 38—46

Пробужденный бетон обладает повышенной по сравнению с обычными бетонами ползучестью, что не оказывает, однако, вредного влияния на железобетонные конструкции, изготовленные на его основе.

М. Маянц

8836. **Керамзит — легкое инертное для бетона и железобетона. Биркенгоф А.,** Сельский строитель, 1957, № 5, 19—20

8837. **Пенобетон и его применение в строительстве. Сугата** (氣泡コンクリートの現場施工. 菅田豐重), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1957, № 120, 12—18 (японск.)

8838. **Агломерация минских суглинков. Бурейко В. С., Гринштейн Х. Р., Каган Р. И.,** Сб. научн. работ, Н-и. ин-т стройматериалов М-ва пром-сти строит. материалов БССР, 1957, вып. 5, 5—12

Установлена возможность получения качеств. легкого заполнителя (мех. прочность 16—40 *кг/см²*, морозостойкость 70 циклов, водопоглощение 12%, открытая пористость 70%, об. вес куска 700—900 *кг/м³*) при агломерации суглинка 1-го Минского кирпичного з-да (указан хим. состав суглинка). Изучено влияние газопроницаемости слоя шихты, зависящей в свою очередь от величины зерен материала, влажности его, объема пустот в слое, прочности гранул, высоты слоя, степени разрежения в вакуум-камере, изучено действие различных добавок (антрацит, опилки, доломит, известняк, железная руда), разработана оптимальная шихта (71% глины, 3% опилок, 6% антрацита, 20% возврата) и основные технологич. параметры. Библ. 8 назв. М. Карапетьянц

8839. **Подбор сырьевых материалов для изготовления газобетонов. Новацкий, Каминский** (Dobór surowców do produkcji gazobetonów. Nowacki Alfons, Kamiński Edmund), Mater. budowl., 1957, 12, № 5, 153—155 (польск.)

На основе исследований, проведенных польскими учеными, разработан состав газобетона, отличающийся от шведской рецептуры, по которой до сих пор изготовлялся газобетон в Польше. Ввиду спец. свойств некоторых польских цементов было признано возможным отказаться от введения добавок-замедлителей (гипса, сахара), а также едкого натра. Изменение состава сырьевых компонентов не отражается на прочностных и др. свойствах газобетона и в то же время дает благоприятный технико-экономич. эффект.

Б. Левман

8840. **Вакуумированный бетон. Ферьян** (Odcejeni beton. Ferjan Marjan), Nova proizvodnja, 1957, 8, № 1-2, 82—85 (словенск.; рез. англ., нем., франц.)

Институт по испытанию материалов и конструкций в Любляне провел ряд опытов по одностороннему вакуумированию бетона. Благодаря искусственно созданной разности давлений на разных сторонах бетона, избыточная вода, содержащаяся в порах свежего бетона, удаляется, что повышает плотность, водонепроницаемость и прочность изделий. С. Типольт

8841. **Об одном существенном факторе в прочностных и деформативных свойствах бетона. Карапетян К. С.,** Докл. АН АрмССР, 1957, 24, № 4, 145—152 (рез. арм.)

Анизотропия бетона оказывает существенное влияние на призменную прочность и деформативные свойства бетона. При испытании призм параллельно слоям бетона призменная прочность оказывается на 30—50% выше, чем при испытании перпендикулярно бетонным слоям. М. Маянц

8842. **Бетоны для плотин (Заградительные гидротехнические бетоны). Грюн** (Sperrbetone. Grün Wolfgang), Beton, 1957, 7, № 3, 67—70 (нем.)

В качестве вяжущего для этих бетонов наиболее пригоден трасс-цемент или портланд-цемент с молотыми пуццолановыми добавками. Зерна таких добавок набухают, образуя на поверхности частиц слой геля. Доменные шлаки, полученные при произ-ве металла из гелинитовых руд, являются после соответствующего помола высокоактивными вяжущими. Чем активнее шлаки, тем больше у них склонность к кристаллообразованию. Широко применяется шлаковый цемент, содержащий 30% клинкера и 70% шлака. Гидравлич. добавки (молотые трасс, сланец и др.) при набухании защищают бетоны от проникновения воды, но при высыхании приводят к значительным усадочным деформациям. Э. Эршлер

8843. **Контроль температуры массивного бетона в больших плотинах. Рохаусер** (Temperature control of mass concrete in large dams. Rawhouser Clarence), Indian J. Engng and Technol., 1957, 9, № 4, 106—109 (англ.)

Т-ра бетонной смеси в процессе укладки зависит в значительной мере от т-ры и теплоемкости составляющих. Обычно она близка к среднемесячной т-ре воздуха. При строительстве плотины Boulder Dam средняя годовая т-ра воздуха составляла 22°, а начальная т-ра бетона 8,9—33,3°. Повышение т-ры, вызванное гидратацией цемента, зависит от характеристики цемента, жирности бетонной смеси, термич. характеристики бетона и условий укладки. Т-ра бетона в теле большой плотины может составлять максимум 21—60°. При строительстве плотины Boulder Dam было применено искусств. охлаждение бетона путем укладки в него труб, по которым циркулировала вода, предварительно охлаждавшаяся в холодильной установке.

И. Смирнова

8844. **Высокопрочный бетон для экранирования атомных реакторов. Часть I. Садзи, Ямадзаки, Кавада. Часть II. Садзи, Тада, Кавада** (原子炉遮蔽用高密度ポルトランドセメント, コンクリート. 1. 佐治健次郎, 山崎寛司, 川田尚哉. 2. 佐治健治郎, 多田直吉, 川田尚哉), セメント技術年報, Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng

Assoc., 1956, 10, 402—411, дискус. 411, 411—420, дискус. 420 (японск.)

8845. Цементно-грунтовые камни, их изготовление и применение в строительстве. Погорелко Н., Сельский строитель, 1957, № 6, 15—17

Изложены результаты применения цементно-грунтовых камней в сельском строительстве. М. Маянц

8846. Водостойкие саманные кирпичи. Варга (Vízálló és víztaszító vályogtéglák. Varga Dénes), Építőanyag, 1957, 9, № 1, 10—15 (венг.)

Описаны лабор. опыты по повышению прочности и водостойкости саманных кирпичей за счет введения в массу различных стабилизаторов (С). Опыты производились с тощими известковыми и мергелистыми глинами. В качестве С применялись вяжущие в-ва — известь, активностью 88—92%, портланд-цемент марки 600, смесь извести и каменноугольной золы, а также органич. в-ва — битумная эмульсия, канифольное мыло. Лучшие результаты получены при добавлении до 5% извести и содержащих известь вяжущих. Прочность на сжатие стабилизированного самана ~20 *кг/см²*. Добавление канифольного мыла повышает водостойкость самана. С. Типольт

8847. Уплотняющие добавки в высотном строительстве. Граллерт (Zusatzmittel bei der Bauwerksabdichtung von Hochbauten. Grallert P.), Beton, 1957, 7, № 3, 71—75 (нем.)

Рассмотрена возможность защиты строительных материалов, в основном бетонов, от различных видов агрессии. Для уплотнения и водозащиты рекомендуется применение следующих средств: битумных в-в, добавок к цементам (органич. олеатов и стеаратов в кол-ве 2—3% от веса цемента и неорганич.— аморфного кремнезема), а также применение спец. видов защитных бетонов. Э. Эрцплер

8848. Бетон с арматурой из стеклянного волокна. Бирюкович К. Л., Бирюкович Ю. Л., Строит. пром-сть, 1957, № 6, 23—27

В проведенных исследованиях применялось стекловолокно (С) алюмоборосиликатного состава в виде непрерывной крученой стеклонити, а также срезы С; диам. элементарного С составлял 5—6 μ, $R_{(разр)}$ 23 000—25 000 *кг/см²* и *E* 750 000 *кг/см²*. С данного состава может быть использовано в цементной среде только при диаметре, превышающем 20 μ. При меньших диаметрах С необходимо его покрытие тонкими пленками синтетич. смол, защищающих С как от щел. агрессии и воздействия влаги, так и от механич. повреждений частицами бетонной смеси. Величина сцепления С с бетоном составляет 30—75 *кг/см²* в зависимости от метода укладки С, прочности и плотности бетона. Образцы изготовлялись с обычным и предварительно напряженным С. Установлено, что применение С в качестве арматуры бетона вполне реально; наиболее эффективно применение предварительно напряженного С. Уд. прочность С в деле при применении предварительного напряжения в 2,3 раза больше, чем при высокопрочной стали и в 15,5 раз больше, чем при стали марки Ст. 3. Применение С весьма эффективно с экономич. точки зрения, поскольку экономится весьма большое кол-во стали и значительно уменьшаются транспортные расходы. Г. Копелянский

8849. Технико-экономический анализ выбора марки бетона и коэффициента армирования при определении размеров железобетонных элементов. Райчев (Технико-икономически анализ за избора на марката на бетона и коефициента на армиране при оразмеряване на стоманобетонни елементи. Райчев Вл.), Строительство, 1957, 4, № 3-4, 39—44 (болг.)

Установлено, что при использовании бетона высоких марок стоимость железобетона уменьшается в среднем на 22%. При увеличении армировочного коэф. стоимость железобетонных изделий увеличивается. Поэтому при конструировании железобетонных изделий их размеры должны выбираться таким образом, чтобы обеспечить необходимую прочность при миним. затрате армировочной стали путем применения цемента более высоких марок. Однако для некоторых деталей (плиты с ограниченной шириной) наиболее экономично применять бетон марки 110, так как при использовании более высоких марок бетона стоимость конструкции увеличивается. Наиболее экономичным для армирования элементов, подвергающихся центрированной и нецентрированной нагрузке, имеющих $e_0 < 0{,}3\ h_0$, является коэф. армирования, равный 0,005. При увеличении коэф. армирования до 0,008 стоимость конструкции увеличивается на 10%. В. Рыжиков

8850. Сцепление цементного теста с заполнителем и сталью в бетоне и железобетоне. Черненко (Przyczepność zaczynu cementowego do kruszywa i stali w betonie i żelbecie. Czernienko D. M.), Mater. budowl., 1957, 12, № 5, 148—149 (польск.)

Описываются результаты микроскопич. и рентгенографич. исследований и механич. испытаний бетона и железобетона. Установлено, что на границе между заполнителем и затвердевшим микробетоном (цементным камнем) в результате различных физ. и физ.-хим. процессов образуются стыковые слои, которые резко отличаются по своей структуре от микробетона и имеют характерную кристаллич. решетку. От свойств этих стыковых слоев и структуры решетки зависит сцепление цементного камня с заполнителем в бетоне и с арматурой в железобетоне. По мнению автора, стыковая решетка является как бы скелетом бетонного элемента и определяет все основные физ. и механич. свойства его. Б. Левман

8851. Итоги испытаний по произ-ву высококачественного бетона для строительства последующе-напряженных железобетонных конструкций. Пал (Az utófeszitett szerkezetek építésével kapcsolatos nagyszilárdságú beton gyártására vonatkozó kísérletek kiértékelése. Pál Tibor), Mélyépítéstud. szemle, 1956, 6, № 10-12, 446—456 (венг.)

Установлено, что основными условиями получения высокопрочного бетона являются: ступенчатый гранулометрич. состав заполнителя, отсутствие в нем пылевидных фракций, применение вместо гравия щебня, правильная дозировка цемента, низкое В/Ц, максим. уплотнение при помощи длительного вибрирования (от 30 до 90 мин.). При соблюдении перечисленных условий и дозировок цемента 480 *кг/м³* средняя кубиковая прочность резко увеличивается и может быть доведена до $\sigma > 600$ *кг/см²*. Та же прочность может быть достигнута с меньшим кол-вом цемента путем добавления тонкомолотой каменной муки. С. Типольт

8852. Американские исследования поверхностной стойкости дорожных бетонов. Вальц (Amerikanische Untersuchungen über die Oberflächenbeständigkeit von Staßenbeton. Walz), Zement-Kalk-Gips, 1957, 10, № 5, 205—208 (нем.)

Обзор. М. Маянц

8853. Влияние летучей золы на свойства бетона для дорожных покрытий. Аоки (舗装用コンクリートの性質におよぼすフライアッシュの影響. 青木完雄), セメント技術年報, Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc., 1956, 10, 232—243 (японск.)

8854. Изучение тощего бетона для дорожных покрытий. Итакура, Сугавара, Каку (道路用貧配合轉壓コンクリートに關する研究. 板倉忠三, 菅原照雄, 加来照俊), セメント技術年報, Сэмэнто гидзюцу нэмпо, Proc. Japan Cement Engng Assoc., 1956, 10, 279—283

8855. **Исследование службы асфальтобетонных покрытий. Сюньи Г. К.,** Тр. Киевск. автомоб.-дор. ин-та, 1957, сб. 3, 55—64

Описаны результаты наблюдений за службой асфальтобетонных покрытий в г. Киеве в течение 1953—1956 гг. Уменьшение трещинообразования достигается применением битумов с повышенной растяжимостью при низких т-рах и пластифицирующих добавок, а также устройством температурных швов. Для уменьшения наплывов необходимо применять среднезернистые смеси с более вязкими и теплоустойчивыми битумами и укладывать металлич. сетку в местах образования наплывов. И. Смирнова

8856. **Заполнитель пластинчатой формы в битумных защитных покрытиях. Гулд** (Flaky aggregates for use in bituminous seal coats. Gould B. W.), Commonwealth Engr, 1957, **44**, № 9, 74—78 (англ.)

8857. **Зависимость между физическими свойствами природных песков и их пригодностью для изготовления раствора и бетона. Зейтсман** (Mortar- and concrete-making properties of natural sands related to their physical attributes. Zeitsman C. F.), J. Amer. Concrete Inst., 1957, **11**, № 28, 1041—1056 (англ.)

Описаны методы определения среднего размера зерен (модуля крупности), гранулометрич. состава, формы частиц и объема твердого в-ва в природном песке. Показано, как эти свойства влияют на водопотребность р-ра и бетона. Удалось рассчитать водопотребность с точностью 95% для подавляющего большинства исследованных песков, на которых изготавливали бетонную смесь заданной подвижности. Бетон изготовляли на щебне фракции 12—18 *мм*. Приведены ф-лы для расчета водопотребности и оптимального состава смеси двух песков. Н. Смирнова

8858. **О схватывании растворов. Бер** (Über das «Abbinden» des Mörtels. Behr Maximalian), Allgem. Bau — Ztg, 1957, **12**, № 550, 4—6 (нем.)

Схватывание известковых р-ров происходит с максим. скоростью при влагосодержании 0,7—1,0% при условии достаточной порозности р-ра, обеспечивающей приток углекислоты для карбонизации. М. М.

8859. **Дефекты растворов. Шольц** (Mängel an Mörteln. Scholz W.), Ziegelindustrie, 1957, **10**, № 14, 478—480 (нем.)

Рассматриваются причины недостаточной прочности строительных р-ров и появления на них выцветов (штукатурные р-ры, р-ры из эстрих-гипса). При изготовлении р-ров рекомендуется соблюдать точную дозировку воды; при перенасыщении р-ра водой, а также при ее недостаточном кол-ве на штукатурке (особенно темной) появляются выцветы. Кол-во отмучиваемых примесей в песке не должно превышать 2%; содержание пустот в уплотненном встряхиванием песке не должно превышать 20%. Для грубых штукатурных р-ров допускается песок с размером зерен до 3 *мм* (с незначительным содержанием зерен крупностью до 7 *мм*); для чистой штукатурки — с крупностью до 2 *мм*. В обоих случаях допускается ⩽15—20% мелких фракций (<0,2 *мм*). В настоящее время не рекомендуется применение цементных р-ров для наружных штукатурок. Е. Штейн

8860. **Замедлители сроков схватывания цементных растворов при тампонаже скважин. Булатов А. И.,** Нефт. х-во, 1957, № 5, 6—10

Проведенные исследования показали, что при т-рах >100° и давлении до 500 *ат* лучшим замедлителем схватывания является натриевая соль карбоксилметилцеллюлозы (К), имеющая ряд преимуществ по сравнению с широко распространенной сульфитно-спиртовой бардой, а именно: отсутствие вспенивания р-ра, большая стабильность, высокая эффективность. Отрицательным свойством К является понижение подвижности цементных и цементно-песчаных р-ров при увеличении ее содержания до 2—3%. Оптимальной добавкой К, обеспечивающей достаточную степень подвижности и прочности р-ров, следует признать 0,5—0,6%; начало схватывания замедляется при этом до 6—7 час. (при т-рах < 100°). При т-рах 170° и давл. 600 *ат* К не является замедлителем. В этих условиях более устойчивым замедлителем оказалась винно-каменная к-та, добавляемая в р-р в кол-ве 1,25%, что обеспечивает начало схватывания через 1 час 40 мин. — 1 час 50 мин. При 170—200° и давл. 600—700 *ат* рекомендуется применение комбинированного реагента, состоящего из 1,25% винно-каменной к-ты и 0,25—0,5% борной к-ты. Обработка указанным реагентом цементных р-ров обеспечивает начало схватывания р-ров в этих условиях через 1 час 20 мин. Г. Копелянский

8861 К. **Получение цементного клинкера на агломерационной решетке. Вальберг Г. С.,** М., Промстройиздат, 1957, 84 стр., илл., 3 р. 25 к.

8862 К. **Бетон. Л'Эрмит, Брокар, Жуазель, Монзьес, Ремолю** (Beton. L'Hermite R., Brocart J., Joisel A., Monziès P., Remolu R. et al. Prev. s franc. Beograd, «Gradev knjiga», 1956, 58 s., il.) (франц.)

8863 К. **Производство асбестоцементных изделий. Беркович Т. М., Боязный Л. С., Лукошкина Л. А., Давыдова Ф. Л., Шнейдер В. Е.** М., Промстройиздат, 1957, 263 стр., илл. 10 р.

8864 Д. **Адгезия между битумами и наполнителями. Фын Хан-пан** (Adhesion between bitumens and aggregates. Fung Hon-pong. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1956), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, 31, № 3, 414—415 (англ.)

8865 П. **Изготовление вяжущего материала. Нагаи, Вакуи, Фукумори** (特殊高强度プラスターの製造法. 永井彰一郎, 湧井雅治, 福森康, Японск. пат. 3940, 9.06.55

К порошку обожженного при 900—1000° доломита добавляют ~ 20% порошка $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Смесь хорошо перемешивают и добавляют воду. За счет теплоты, выделяющейся при гашении обожженного доломита, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ переходит в $CaSO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$. М. Гусев

8866 П. **Эмульсия для обработки цементов, бетонов и других материалов. Поршеро** (Emulsion destinée au traitement des ciments, bétons et autres. Porcherot Marcel). Франц. пат. 1114483, 12.04.56

Патентуется эмульсия, которая вводится с водой затворения и придает материалам повышенную механич. прочность, водонепроницаемость, тепло- и звукоизолирующие свойства. Состав эмульсии (в %): нефтяная смола 45—70, силикон или др. органич. смолы 2—7%, эмульгатор, не содержащий ионов Н, 0,7—5%. И. Смирнова

8867 П. **Производство пористого бетона. Такуми** (スポンヂ状コンクリートの製造法. 工義直). Японск. пат. 1537, 3.03.56

Берется 66% какого-либо измельченного материала или смеси нескольких материалов, содержащих SiO_2, напр. диатомит, кислые глины, кремнезем, кокасэки (японская разновидность пемзы). К этой смеси добавляют 32% растворимого стекла и 2% ускорителя твердения, напр. Na_2SiF_6. Все это хорошо перемешивается мешалкой (скорость оборотов мешалки 3000—10 000 об/мин.) в течение 5—15 мин. до интенсивного вспенивания смеси. Затем из этой смеси формуют блоки, плиты, трубы или другие изделия необходимой формы. М. Гусев

8868 П. **Производство легкого невоспламеняющегося строительного материала. Накамура** (不燃性輕

量建築用材の製造法. **中村恒）.** Японск. пат. 3942 9.06.55

Древесную стружку пропитывают каким-либо кремнийорганич. соединением, напр. метилсиликоном или метилсилоксаном, нагревают, перемешивают с магнезитом или портланд-цементом, затем добавляют порошок какого-либо минерала, напр. песок, диатомовую землю, пемзу, серпентин, асбест и т. п. Полученную смесь затворяют водой, перемешивают и формуют. М. Гусев

См. также: Движение газов в шахтных печах 8220. Применение извести при водоподготовке 8464. Способ обжига и спекания 8615. Получение глинозема и портланд-цемента 8617. Определение CaO и $Ca(OH)_2$ 7575.

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор *В. Г. Фастовский*

8869. Установка производительностью 100 *т* в сутки технологического кислорода. Грайндрод (Rescol tonnage oxygen plant. 100 tons of oxygen per day. Grindrod John), Canad. Refrig. and Air Condit. J., 1957, **23**, № 2, 28—29, 37 (англ.)

В Маргеме (Уэльс, Англия) введена в действие установка производительностью 100 *т/сутки* технологич. O_2, который используется на металлургич. з-дах. Установка работает по схеме низкого давления «Рескол» и включает воздухоразделительный аппарат, аналогичный по своему устройству обычной ректификационной колонне, состоящей из концентрационной и отгонной секций. Холодопотери компенсируются турбодетандером, работающим на воздушном потоке. Установка позволяет получать значительное кол-во O_2 в жидком виде в те периоды, когда потребление газообразного O_2 для технологич. целей сокращается. Одновременно может быть получено некоторое кол-во азота высокой чистоты. Ведется строительство еще нескольких подобных установок производительностью 100 и 200 *т/сутки*. Ю. Петровский

8870. Фазовое равновесие жидкости и пара в системе азот — аргон — кислород. Латимер (Vapor — liquid equilibria of nitrogen — argon — oxygen mixtures. Latimer R. E.), A. I. Ch. E. Journal, 1957, **3**, № 1, 75—82 (англ.)

На основании анализа эксперим. данных о фазовом равновесии в бинарных системах азот — кислород, аргон — кислород и азот — аргон установлено, что все они могут быть отнесены к классу регулярных р-ров (Hildebrand J. H., J. Amer. Chem. Soc., 1929, **51**, 66). Это позволило представить равновесные составы жидкости и пара для 3-компонентной системы азот — аргон — кислород в области давлений 0,2÷ 20 *ата* с помощью простых ур-ний для регулярных р-ров. Упругость пара (P) над жидким 3-компонентным р-ром достаточно точно описывается ур-нием вида: $\lg P = a - (b/T)$, где T — абс. т-ра, a и b — константы, значения которых устанавливаются линейной интерполяцией на основании значений аналогичных констант в ур-ниях, определяющих упругость пара над соответствующими жидкими бинарными р-рами. Пользуясь ур-ниями, полученными Волом (Wohl K., Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs., 1946, **42**, 215), автор выводит систему ур-ний, которые позволяют вычислить значения относительной летучести (α) компонентов системы азот — аргон — кислород при различных составах и постоянной т-ре или давлении. Сопоставление расчетных значений α с эксперим. определенными Вейсхауптом (Weishaupt J., Angew. Chem., 1948, **B20**, 341), подтверждает применимость метода. Для облегчения практич. приложения метода составлены вспомогательные графики, упрощающие вычисления. Ю. Петровский

8871. Теплоизоляция крупных низкотемпературных установок. Витман (Die Kammerisolierung bei Tieftemperaturanlagen. Wittmann E.), Kältetechnik, 1957, **9**, № 3, 67—71 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведены результаты испытания системы теплоизоляции (Т) крупных воздухоразделительных установок, отличающейся тем, что кожух выполняется с двойными стенками, промежуток между которыми заполняется Т материалом. Аппарат размещается во внутреннем пространстве кожуха, заполненном сухим азотом. Система Т уменьшает требуемое кол-во Т материала, облегчает доступ к аппарату, упрощает выполнение ремонтных работ, сокращает простои. Потери холода не намного больше, чем при обычном заполнении всего кожуха Т материалом. Р. Артым

8872. Новая конструкция насоса жидкого аргона. Столяров Н. И., Шувалов И. М., Кислород, 1957, № 1, 33—34

Для нагнетания чистого аргона в баллоны при непрерывном его получении применен модернизированный кислородный насос типа НЖК-30 производительностью 30 *м³/час*. В насосе графитовый сальник заменен уплотнением из сыромятной кожи, пропитанной парафином, установлен цилиндр из нержавеющей стали (вместо латунного) и переделаны клапаны. Насос стал надежным в работе, простым в сборке, производительность его возросла до 100—120 *м³/час* аргона, а необходимость в фильтре для улавливания графита отпала. Ю. Петровский

8873. Сжимаемость, фугативность и растворимость углекислоты при 0—36 *атм* и 0—100°. Хотон, Мак-Лейн, Ритчи (Compressibility, fugacity, and water-solubility of carbon dioxide in the region 0—36 atm. and 0—100° C. Houghton G., McLean A. M., Ritchie P. D.), Chem. Engng Sci., 1957, **6**, № 3, 132—137 (англ.; рез. франц.)

Приведена таблица сжимаемости, фугативности и растворимости углекислоты в воде при давл. 0—36 *ата* и т-ре 0÷100°, составленная на основании ур-ния Битти, содержащего два новых члена и описывающего эксперим. данные с максим. отклонением ~ 0,35%. Проверена также возможность применения закона Генри, выраженного через фугативность, для определения растворимости углекислоты в воде и установлено, что при давл. 0÷36 *ата* и т-ре 0—100° эксперим. данные отклоняются от расчетных не более чем на 6%. Р. Артым

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Рефераты 8874-10215 № 3 10 февраля 1958 г.

IV

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ
(Часть 3)

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С. З. Тайц, Б. П. Фабричный*

8874. **Промышленные методы синтеза изопрена. Фридштейн И. Л., Литвин О. Б.,** Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 3, 299—305

Обзор. Библ. 46 назв. И. Матвеева

8875. **Лабораторный способ получения бутадиена каталитическим разложением этилового спирта с использованием местных катализаторов. Кабаиванов** (Лабораторно получаване на бутадиен чрез каталитично разпадане на етилов алкохол при използуване на местни катализатори. Кабаиванов Вл.), Годишник хим.-технол. ин-т, 1955 (1956), 2, № 1, 51—78 (болг.; рез. русск., нем.)

Изучены катализаторы (К) из нескольких видов болгарского каолина для получения бутадиена (I) по Лебедеву. Неактивированные К давали I с выходом 1—2%. Активность К повышали прокаливанием до 600 и 800°, промыванием H_2SO_4 и HCl-к-той (но не HNO_3), прибавками MgO, ZnO, Cr_2O_3. В зависимости от обработки К выход I повышался от 7 до 22,2%. Изучено влияние содержания воды и CH_3CHO на выход I. И. Матвеева

8876. **Ступенчатая полимеризация этилена и его гомологов. Циглер** (Gelenkte Polymerisation des Äthylens und seiner Homologen. Ziegler Karl), Brennstoff-Chemie, 1954, 35, № 21/22, 321—325 (нем.)

8877. **Получение высших α,α,α,ω-тетрахлоралканов в проточной установке. Карапетян Ш. А., Пичугин Л. А.,** Докл. АН СССР, 1957, 114, № 3, 549—552

Описана проточная установка для непрерывного получения высших α,α,α,ω-тетрахлоралканов и уточнены условия проведения процесса. При испытании в условиях: 140—150 *ат*, 90—95°, 8—10 *г* инициатора (азодинитрил изомасляной к-ты) на 1 *л* CCl_4 (~0,5—0,8 *г* на 1 *л* емкости реактора), относительной конц-ии C_2H_4 10—11,5 молей на 1 моль CCl_4 и продолжительности опыта 4—8 час. выход тетрахлоралканов с 11—15 атомами С ~18—22% (при опыте в автоклаве 23%). Приведены схема установки и ряд табличных данных. И. Матвеева

8878. **Промышленное получение пентаэритрита. Шервуд** (Here's the complete story on this petrochemical pentaerythritol. Sherwood Peter W.), Petrol. Refiner, 1956, 35, № 11, 171—179 (англ.)

Обзор. Библ. 25 назв. Е. П.

8879. **К вопросу об этерификации. Линколн** (Some aspects of esterification. Lincoln P. A.), Manufact. Chemist, 1956, 27, № 9, 353—358, 383 (англ.)

Обзор общих методов получения сложных эфиров и факторов, влияющих на скорость этерификации и выход эфира. Л. Иглицина

8880. **Синтезы гуанидина и нитрогуанидина. Уотт, Макоский** (Synthesis of guanidine and nitroguanidine. Watt George W., Makosky Robert C.), Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 12, 2599—2604 (англ.)

8881. **Гидроперекись изопропилбензола и ее техническое применение. Сергеев П. Г., Кружалов Б. Д.,** Хим. пром-сть, 1957, № 4, 9—18

Обзор свойств и способов промышленного получения гидроперекиси $C_6H_5C(CH_3)_2OOH$ (I) окислением $C_6H_5CH(CH_3)_2$ (II), α-метилстирола действием щелочи на I, фенола и ацетона действием к-т на I; указаны критерии для составления технич. требований на II, приведены технологич. схемы для каждого способа. И. Дорман

8882. **Фталевые кислоты, способы получения и производные. I. *о*-Фталевая кислота. II. Терефталевая кислота. III. Изофталевая кислота. Лескюр** (Les acides phtaliques, leur préparation, leurs dérivés. I. Acide ortho-phtalique. II. Acide téréphtalique ou para-phtalique. III. Acide isophtalique. Lescure H. de), Chimie et industrie, 1957, 77, № 6, 1292—1306; 78, № 1, 18—26 (франц.; рез. англ.)

Обзор физ. и хим. свойств фталевых к-т, их производных и способов получения. Вкратце описано применение их в фармацевтич. пром-сти, для синтеза красителей, пластификаторов, синтетич. смол; подчеркнуты перспективы применения изофталевой к-ты в связи с развитием нефтехим. пром-сти. И. Матвеева

8883. **Свойства, методы выделения и применение пирена. Шуба, Снежек** (Piren — własności, metody wydzielania, zastosowanie. Szuba J., Śnieżek U.), Przem. chem., 1956, 12, № 11, 610—616 (польск.)

Обзор физ. свойств пирена (I) (т-ра плавления I и его смесей с нафталином, фенантреном, антраценом карбазолом, флуорантеном, бразаном и хризеном; упругости пара I в интервале т-р 184,3—394,7°; данные о растворимости I в разных р-рителях), методов исследования фракций, содержащих I, и способов выделения. Рассмотрены области применения I. Библ. 50 назв. Л. Песин

8884 С. Ацетон — (Acetone). Англ. стандарт B. S. № 509; 1957

8885 П. Получение метилвинилкарбинолов со свободной метиленовой группой. Вебер (Verfahren zur Herstellung von Methylvinylcarbinolen mit einer freien Methylengruppe. Weber Heinrich) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 950368, 11.10.56

Метилвинилкетон или метил-α-алкилвинилкетоны восстанавливают спиртами в присутствии алкоголята металла (~ 0,1 моля на 1 моль винилкетона), предпочтительно изопропилата, этилата, вторичного или третичного бутилата Al. В качестве восстановителей особенно пригодны вторичные спирты, кипящие ниже восстанавливаемого винилкетона, в первую очередь *изо*-C_3H_7OH (I) и *втор*-C_4H_9OH. Для получения высоких выходов карбинолов исходные кетоны и спирты должны быть безводными, алкоголят — очень чистым, а спирт-восстановитель взят в избытке. Образующийся из спирта-восстановителя альдегид (или кетон) должен быть возможно полнее удален из сферы р-ции, напр. пропусканием индифферентного газа или же дистилляцией. Восстановление протекает при ~30°, но лучше при 50—150°. Полученный карбинол находится в реакционной смеси почти целиком в свободном состоянии и может быть выделен дробной перегонкой, при желании в вакууме. Если желательно извлечь остатки карбинола из кубового остатка, к нему прибавляют разб. к-ту или щелочь и отделяют водн. фазу. В перегонном кубе, соединенном с эффективной колонной и дефлегматором, нагревают смесь из 1008 ч. метил-α-метилвинилкетона (с 0,4% воды), 1500 ч. I, содержащего 0,5% воды и 204 ч. $(изо\text{-}C_3H_7O)_3Al$ (0,084 моля на 1 моль кетона). В течение первых 10 час. отгоняют 672 ч. смеси с т. кип. 57—60°, состоящей на 90% из ацетона (II). В следующие 3 часа отгоняют 300 ч. смеси с т. кип. 60—82°, (в основном I и 4,7% II). В последующие 4 часа перегоняется 465 ч. I с т. кип. 82°, содержащего **~1% II**. Всего отгоняют 624 ч. II, что составляет 90% (теор.). При дальнейшей перегонке под пониженным давлением получают 870 ч. метил-α-метилвинилкарбинола (85% теор.), т. кип. 64°/90 *мм*, $n^{20}D$ 1,4283, d_4^{20} 0,8483. Кубовый остаток обрабатывают разб. водн. NaOH и пропускают через него пар, с которым отгоняется 40 ч. карбинола. Такие же выхода карбинолов получают при восстановлении метилвинилкетона и более высокомолекулярных метил-α-алкилвинилкетонов.

Я. Кантор

8886 П. Удаление ацетиленовых спиртов из продуктов, содержащих их в качестве небольшой примеси. Фридерих (Verfahren zur Befreiung technischer, geringe Mengen Acetylenalkohole als Beimengung enthaltender Produkte von diesen Beimengungen. Friederich Herbert) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 952801, 22.11.56

Из технич. продуктов, содержащих примесь небольшого кол-ва ацетиленовых спиртов (напр., из насыщ. или содержащих двойные C=C-связи спиртов или лактонов), эту примесь удаляют, обрабатывая указанные продукты Hg-солью в кислом водн. р-ре; по окончании гидратации ацетиленовых спиртов смесь некоторое время нагревают (лучше в щел. среде) до окончания конденсации гидратированных ацетиленовых спиртов в высокомолекулярные продукты и последующей перегонкой. В 4650 ч. водн. р-ра, содержащего 1435 ч. бутен-2-диола-1,4 (I), 45 ч. бутин-2-диола-1,4 (II) и 20 ч. бутандиола-1,4 (III) растворяют 2,3 ч. $HgSO_4$, приливают при размешивании 9 ч. конц. H_2SO_4, размешивают 4 часа при 20°, 2 часа при 40° и 1 час при 100°; р-р устанавливают р-ром щелочи на pH 10 и кипятят 15 мин., по охлаждении отфильтровывают Hg, отгоняют воду и перегонкой остатка в вакууме выделяют 1440 ч. I, содержащего 1,4% III и свободного от II. В р-ре 2330 ч. воды, 950 ч. III и 50 ч. II растворяют 3 ч. $HgSO_4$, прибавляют 29 ч. конц. H_2SO_4, размешивают 3 часа при 25° и 3 часа при 40°, прибавляют р-р NaOH до pH 10, размешивают 30 мин. при 100° и по охлаждении выделяют 930 ч. III, свободного от II. В р-ре 1430 ч. бутен-1-ола-3 и 8 ч. бутин-1-ола-3 и 350 ч. воды растворяют 8 ч. $HgSO_4$, прибавляют 27 ч. конц. H_2SO_4, нагревают 5 час. при 70—75°, по охлаждении отфильтровывают Hg, доводят р-ром щелочи до pH 6 и перегонкой выделяют 1950 ч. 70%-ного водн. р-ра бутен-1-ола-3 (т. кип. 86—89°). К р-ру 2680 ч. γ-бутиролактона, 1200 ч. воды и 12 ч. II прибавляют 10 ч. $HgSO_4$ и 20 ч. конц. H_2SO_4, размешивают 4 часа при 20°, 2 часа при 40° и 1 час при 100° и перегонкой выделяют 2610 ч. γ-бутиролактона, свободного от II. К р-ру 1500 ч. I, 45 ч. II и 750 ч. воды прибавляют 5 ч. $HgSO_4$ и 5 ч. конц. H_2SO_4, кипятят 1 час с пропусканием слабой струи воздуха через реакционную смесь и перегонкой выделяют 1460 ч. I.

В. Уфимцев

8887 П. Получение высших спиртов. Хопф, Керн (Verfahren zur Herstellung von höhermolekularen Alkoholen. Hopff Heinrich, Kern Rudolf) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 955232, 3.01.57

Усовершенствование способа получения высших спиртов аутоконденсацией кротонового альдегида (I) в присутствии соли вторичного амина и, возможно, избыточной к-ты с последующим восстановлением продукта конденсации заключается в том, что конденсацию I проводят в присутствии воды (10—300% от веса I, лучше 10—20%), желательно при pH 4—6 и т-ре 35—50°. 1400 ч. I смешивают с р-ром 6 ч. лед. CH_3COOH в 120 ч. воды, к р-ру при сильном перемешивании в течение 20 мин. прибавляют р-р 100 ч. морфолина в 240 ч. лед. CH_3COOH; смесь перемешивают 30 час. при 37—40°. Красную реакционную массу гидрируют H_2 в присутствии Ni-катализатора и перегоняют при 2 *мм* рт. ст. Дистиллят, кипящий при 100—225°, представляет собой смесь высших спиртов, выход ~60%, считая на взятый I. Полиеновые альдегиды, полученные в результате конденсации, могут быть отфильтрованы или отцентрифугованы и подвергнуты гидрированию в присутствии р-рителя, напр. этилацетата. К перемешиваемой смеси 1400 *г* I, 240 *мл* воды и 200 *г* лед. CH_3COOH при 42° в течение 30 мин. прибавляют 100 *г* пиперидина, перемешивают 60 час. при 40—42°. Полученную кристаллич. массу отмывают водой до нейтр. р-ции и сразу же высушивают. 900 *г* полученного в-ва смешивают с 2800 *мл* лед. CH_3COOH, добавляют к р-ру 90 *г* скелетного Ni и гидрируют в автоклаве, постепенно поднимая т-ру до 150°. Перегонкой выделяют 630 *г* спиртов, т. кип. 92—208°/1,5—2 *мм*. Вместо пиперидина можно применять соответствующее кол-во диэтиламина.

Б. Фабричный

8888 П. Производство окиси этилена. Беккем (Ethylene oxide production. Beckham Leland J.) [Allied Chemical & Dye Corp.] Пат. США 2734906, 14.02.56

Способ произ-ва окиси этилена (I) окислением C_2H_4 (II) с помощью O_2 над Ag-катализатором усовершенствован тем, что к смеси II и O_2-содержащего газа добавляют галоидсодержащие в-ва, кипящие при 375—525°, напр., дихлордифенилтрихлорэтан, C_6Br_6, C_6Br_5OH, $(Cl_3CCHCl)_2$, 9,10-дибромантрацен, 3,4,5,6-тетрабром-1,2-ксилол, 2,3,5,6-тетрахлор-1,4-дихлорметилбензол, 2,4,6-трибромбензофенон, 2,4′-дибромбензофенон, хлорированные ди- и полифенилы, хлорированные фракции нефти (лигроин и керосин) или их

смеси. Эти в-ва, применяемые в кол-ве <0,001% (лучше < 0,0001%) от веса смеси газов (при использовании больших кол-в отравляется катализатор), тормозят побочную р-цию окисления C_2H_4 до CO_2 и воды. Лучше применять Cl-замещ. циклич. углеводороды, содержащие 50—70% Cl и кипящие при 385—460°. Процесс протекает в реакторе (Р), наполненном инертным материалом (алунд или силикат Al), покрытым Ag_2O и, если нужно, промотированным соединениями щел. или щел.-зем. металлов (напр., Ba или Ca); катализатор нагревают до 225—275°. В Р, помещенный для регулирования т-ры в баню с дифенилом, вводят нагретую до 200—240° смесь газов, содержащую оптимальные конц-ии O_2 (3—6 об.%) и II (2—5 об.%). Выходящие газы, нагревающие газовую смесь, поступающую в Р, затем попадают в водяной скруббер, где I растворяется в воде (теплый водн. р-р I рециркулирует в скруббере и используется таким образом для растворения следующих порций I; охладившийся р-р порциями выводят для выделения I), а нерастворившиеся газы после добавления к ним O_2 и II до нужной конц-ии снова поступают в Р. До введения газов в Р к смеси добавляют небольшое кол-во ингибитора путем пропускания части воздуха, вводимого затем в Р, через Cl-содержащее в-во. Некоторые применяемые Cl-содержащие в-ва, напр. хлорированные полифенилы, термопластичны; их наносят на инертные материалы и помещают в колонну, через которую пропускают воздух. В трубку из нержавеющей стали диам. 25 *мм*, снабженную рубашкой с электрообогревом (в рубашку помещен дифенил) и наполненную пористым алюмосиликатным материалом с размером частиц 9,5 *мм*, покрытым Ag_2O и промотированным Ba-содержащим в-вом, пропускают смесь 89% N_2, 6% O_2 и 5% II. Если эта смесь не содержит ингибитора, то при начальной т-ре катализатора 257° и т-ре смеси 210° (во время р-ции т-ра катализатора поднимается в верхней части слоя до 350°) вступает в р-цию 39% введенного II, причем в I превращается 37,3% II, вступившего в р-цию. Если смесь газов предварительно пропускают через колонну с Al_2O_3, покрытой дихлордифенилтрихлорэтаном, при 85° так, чтобы содержание ингибитора в газовой смеси стало 0,00008%, реагирует 35—40% II, причем 65—70% этого кол-ва II превращается в I. При использовании в качестве ингибитора 0,00009% C_4Br_6 реагирует 38,5% II; выход I составляет 72,7% от прореагировавшего II. Аналогичные результаты дает применение 0,00003% хлорированных полифенилов с т. кип. 435—450°. И. Шалавина

8889 П. Получение яблочного диальдегида. Клаусон-фон-Кос, Неденсков (Sätt att framställa äppelsyradialdehyd. Clauson—von Kaas N., Nedenskov P.) [Sadolin & Holmblad AS]. Шведск. пат. 154529, 22.05.56

На 2,5-диалкокси-2,5-дигидрофуран длительное время действуют при т-ре ~20° минер. к-той средней конц-ии. 0,65 *г* 2,5-диметокси-2,5-дигидрофурана растворяют в 12,5 *мл* 3 н. HCl, р-р оставляют на 18 час. при т-ре ~20°. Яблочный диальдегид выделяют известным образом или же, не выделяя, перерабатывают для получения 6-окситропинона. Б. Фабричный

8890 П. Получение оксосоединений. Нива, Кикути, Камимура, Ониси (オキソ化合物の製造方法.丹羽丹,菊地芳明,神村茂雄,大西勝)[三菱化成工業株式會社, Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8021, 7.12.54. [Chem. Abstrs, 1956, № 19, 50, 13987 (англ.)]

6 *г* $[C_2H_5O_2CCH = C(CH_3)O]_2Co$ в 100 *мл* нонилового спирта и 1 *л* диизобутилена насыщают 600 *л* смеси CO и H_2 (1 : 1) до давл. 200 *ат* в течение 1 часа при 150° и нагревают еще 1 час при 150—160°. Получают продукт, содержащий 15% непрореагировавшего олефина, парафин (побочный продукт), 55% $C_8H_{17}C(O)H$, 10% $C_9H_{19}OH$ и 20% продуктов конденсации альдегида. K. Kitsuta

8891 П. Каталитическое окисление ацетона (Catalytic oxidation of acetone.) [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Австрал. пат. 200377, 19.01.56

Окисление жидкого ацетона производят пропусканием O_2 или газа, содержащего O_2, в присутствии катализатора при атмосферном давлении и при т-ре ⩾ 65° в условиях, обеспечивающих свободный выход из сферы р-ции летучих продуктов по мере их образования. Е. Покровская

8892 П. Удаление кобальта в оксосинтезе при помощи окисляющего газа и органической кислоты. Мерцуэйллер, Темплтон, Досса (Decobalting in oxo process using oxidizing gas and organic acid. Mertzweiller Joseph K., Templeton Hugh E., Daussat Russell L.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2744921, 8.05.56

Олефины обрабатывают CO и H_2 в зоне карбонилирования в присутствии Co-катализатора; образуются альдегиды, содержащие по крайней мере на 1 атом C больше, чем исходные олефины. Патентуется удаление и регенерация Co при этом процессе из р-ра, содержащего продукты р-ции и Co-катализатор. Для этого продукты р-ции, содержащие примесь Co-соединений, обрабатывают водн. р-ром органич. к-ты, Co-соли которой растворимы в воде и не растворимы в маслах (напр., CH_3COOH), причем растворенный в альдегидах $Co(CO)_4$ превращается в растворимую в воде форму Co; затем альдегидсодержащие продукты и водн. р-р Co-соединений направляют в зону разделения, из которой удаляют альдегидсодержащие продукты, а водн. р-р Co-соединений, находящихся в анионной и катионной форме, пропускают в зону смешения, где pH р-ра доводят до ⩾7 (7—11,5) и подвергают окислению O_2-содержащим газом (воздухом) при 38—65° до практически полного осаждения всего Co, осадок Co подкисляют до превращения в Co^{2+}-ион и обработкой щел. или щел.-зем. солью (Na-солью) алифатич. к-ты со сравнительно высоким мол. весом (напр., олеиновой к-ты) превращают в Co мыло. Приведены схема и описание технологич. процесса и 4 примера применения способа. В. Уфимцев

8893 П. Производство замещенных иминоацетонов и их гидролиз в замещенные ацетоны. Хансли (Production of imino substituted acetones and their hydrolysis to substituted acetones. Hansley Virgil L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2742503, 17.04.56

Соединения общей ф-лы $RR'R''CC(=O)CRR'R''$ (R, R' и R'' — содержащие ⩽7 атомов C одинаковые или различные углеводородные радикалы, напр. арил, аралкил, насыщ. или ненасыщ. ациклич. и алициклич. радикалы; R и R' могут быть соединены друг с другом, образуя вместе с C-атомом, с которым они связаны, алициклич. радикал) получают р-цией третичных нитрилов ф-лы $RR'R''CCN$, которые могут быть получены по пат. США 2455995, с металлич. Na, гидролизом образующихся Na-солей иминоацетонов ф-лы $RR'R''CC(=NNa)CRR'R''$ в иминоацетоны ф-лы $RR'R''CC(=NH)CRR'R''$ и последующим их гидролизом в соответствующие замещ. ацетоны. Р-цию нитрилов с Na (молярное соотношение реагентов 1 : 1 — 1,2) проводят при 20—50° в среде инертной жидкости, растворяющей нитрил (петр. эф. или керосин). Na-соли иминоацетонов превращают в соответствующие иминоацетоны добавлением к ним избытка воды при 0°—50° или выше. Гидролиз иминоацетонов в замещ. ацетоны проводят 2—15%-ным водн. р-ром

сильной минер. к-ты, напр. HCl, H_2SO_4, H_3PO_4 (лучшими являются условия, когда для гидролиза 1 моля иминоацетона берут 1—3 *экв* к-ты в 1 *л* воды), при т-ре от ~20° до т-ры кипения р-ра. Замещ. ацетоны выделяют отгонкой с паром. К перемешиваемой суспензии 54 *г* мелко раздробленного Na в 452 *г* петр. эфира добавляют 2 *мл* метилцеллозольва для очистки поверхности частиц Na и при 26—32° в течение 80 мин. прибавляют 166,2 *г* $(CH_3)_3CCN$. Затем при 20—60° медленно приливают избыток воды. Органич. слой отделяют и при 164—170° отгоняют 76,5 *г* иминогексаметилацетона (I), который после повторной перегонки имеет т. кип. 165,6°. Гидролиз I проводят добавлением 10%-ной H_2SO_4 (1 *л* к-ты на 1 моль I). Из реакционной смеси отгоняют с паром гексаметилацетон, т. кип. 152,3°. Полимеры и сополимеры I используют для спец. целей. Замещ. ацетоны могут быть восстановлены в дитретичные карбинолы. К р-ру 494 *г* гексаметилацетона в 1 *л* абс. спирта добавляют за 1 час 200 *г* Na. Реакционную смесь гидролизуют водой, фракционной перегонкой при 165—170° выделяют ди-*трет*-бутилкарбинол; т. кип. 169,5°, т. пл. 52,5°.

И. Шалавина

8894 П. Получение уксусной кислоты из уксуснокислого натрия. Накао, Тэсима (酢酸曹達より酢酸の製造方法. 中尾新六, 手島達郎)]日本カーバイド工業株式會社, Нихон кабайдо когё кабусики кайся]. Японск. пат. 8416, 21.12.54

Ледяную CH_3COOH (I) получают разложением CH_3COONa HCl-газом. Р-цию проводят при т-ре выше т-ры испарения I с миним. кол-вом HCl, содержащим небольшое кол-во воды; при этом получают 98%-ную I и чистый NaCl. 20,5 *г* порошкообразного безводн. CH_3COONa помещают в кварцевую трубку с внутренним диам. 30 *мм* и при нагревании в электрич. печи до 200° пропускают HCl-газ, высушенный 90%-ной H_2SO_4, со скоростью 1,9 *л/час*; р-цию заканчивают через 3 часа, получают 14,8 *г* 98%-ной I (не содержащей иона Cl), выход 96%, в реакционной трубке осталось 14,5 *г* 99%-ного NaCl.

В. Каратаев

8895 П. Производство акриламида и акриловой кислоты. Джонс (Production of acrylamide and acrylic acid. Jones Giffin D.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2734915, 14.02.56

Усовершенствование способа произ-ва акриламида (I) гидролизом акрилонитрила при 80—110° в присутствии конц. водн. р-ра H_2SO_4 (франц. пат. 898275; англ. пат. 631592; J. Amer. Chem. Soc., 1945, 67, 1227) состоит в том. что выделение I или смеси I и акриловой к-ты (II), которая образуется наряду с I (ее кол-во зависит от времени процесса и конц-ии применяющейся H_2SO_4), проводят пропусканием р-ра, полученного разбавлением реакционной массы до конц-ии в ней H_2SO_4 от 30 до 70%, через колонну с погруженной в воду гранулированной катионообменной смолой, способной селективно абсорбировать I и II, оставляя в окружающей жидкости H_2SO_4 и $(NH_4)HSO_4$. Указанными катионообменниками служат сульфированные фенолформальдегидные смолы и сополимеры моновиниловых и поливиниловых ароматич. углеводородов (пат. США 2366007). Направление тока жидкости в колонне — сверху вниз или снизу вверх. Скорость тока устанавливают такой, чтобы успевала проходить абсорбция I и II и чтобы избежать турбулентности, приводящей к смешению поступающей жидкости и воды, вытесняемой из смолы. Вымыванием водой отбирают фракции, содержащие I, II и незначительное кол-во H_2SO_4. Для получения полимеров и сополимеров I используют указанные р-ры или твердый I, выделяемый упариванием р-ров. Если необходимо получить чистый I, то II и H_2SO_4 удаляют пропусканием р-ра через анионообменные смолы (продукты конденсации фенола, формальдегида и полиэтиленполиаминов или продукты р-ции аминов — триметиламина или диметилэтаноламина — с хлорметилированным сополимером стирола, этилвинилбензола и дивинилбензола). 1060 *г* акрилонитрила постепенно добавляют к перемешиваемой при 100° смеси 2320 *г* 85%-ной H_2SO_4 и 4 *г* Cu-порошка, служащего ингибитором полимеризации, после чего перемешивание и нагревание до 100° продолжают в течение 45 мин. Смесь охлаждают и разбавляют водой до объема 10,9 *л*. 1/4 этого р-ра медленно заливают в колонну, содержащую 22,7 $дм^3$ погруженной в воду гранулированной (размеры частиц 50—100 меш) NH_4-соли сульфированного сополимера (~90% стирола, ~6% этилвинилбензола и ~4% дивинилбензола); при этом из колонны вытесняется вода. После того, как в колонну загружен р-р, вводят воду и собирают вытесняемую жидкость по фракциям в 500 *мл* (в каждой фракции определяют показатель преломления). Затем в колонну загружают вторую четверть разб. реакционной массы, после чего вводят водн. р-р $(NH_4)HSO_4$, собранный при первоначальном вымывании. Вытеснением водой отбирают фракции (по 500 *мл*), содержащие I. Получают 5 фракций, содержащих > 4% I, которые удаляют, и более разб. фракции, которые объединяют (р-р А). Затем в колонну загружают третью четверть разб. реакционной смеси и вводят р-р А. Вытеснением водой собирают фракции по 500 *мл*. Получают 7 фракций, содержащих > 4% I, которые удаляют, и более разб. фракции, которые объединяют (р-р Б). В колонну загружают последнюю четверть реакционной массы, а затем — р-р Б. Введением воды вытесняют р-р, собираемый во фракции по 500 *мл*, 9 из которых содержат > 4% I (их удаляют); более разб. фракции объединяют и используют в следующем процессе для вымывания продукта из колонны. Ранее удаленные фракции, содержащие > 4% I, объединяют и получают 5,5%-ный р-р I (или 855 *г* I), содержащий ~0.5 *г* H_2SO_4.

И. Шалавина

8896 П. Получение сложных эфиров 5-хлор-3-пентенола-1 и 3-хлор-4-пентенола-1. Бокстален (Preparation of esters of 5-chloro-3-penten-1-0 ol and 3-chloro-4-penten-1-0 ol. Bockstahler Theodore E.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2752389, 26.06.56

Смесь метиловых или этиловых эфиров 5-хлор-3-пентенола-1 и 3-хлор-4-пентенола-1 получают р-цией бутадиена-1,3 (I), HCHO (параформа, триоксана или метилаля), HCl и низшей органич. к-ты (HCOOH, CH_3COOH или C_2H_5COOH) в молярном соотношении 1 : 1 : 1 (или немного больше): 1,5—4 в безводн. условиях при 0—50° (лучше 15—30°). Органич. к-та может употребляться в большем, чем указано, кол-ве, если она служит р-рителем; ее отделяют от продуктов р-ции в виде соли или отгонкой. Во избежание побочных р-ций необходимо, чтобы в реакционной массе одновременно присутствовали в нужном соотношении I и HCl; для этого заранее приготовленную их смесь добавляют к смеси остальных реагентов или, лучше, одновременно вводят I и HCl в смесь остальных реагентов. Для предотвращения улетучивания I и HCl скорость их прибавления должна быть такова, чтобы они немедленно поглощались. Катализаторами (К) служат: H_2SO_4, H_3PO_3, *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$, галогениды Al, B, Ti, Sn и Zn в кол-ве 0,1—30% от веса I. Возможно применение смеси К, напр., 10 ч. $ZnCl_2$ и 2 ч. H_2SO_4 или 10 ч. $ZnCl_2$ и 1—20 ч. *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$. При использовании в р-ции метилаля лучшими К являются H_2SO_4 или H_3PO_4. В смесь 500 ч. лед. CH_3COOH, 40 ч. $ZnCl_2$, 2 ч. $AlCl_3$ и 126 ч. 95,5%-ного параформа при перемешивании и охлаждении реакционной массы до 25° пропускают 4 моля I и 4,5 моля HCl со скоростью 1 моль

каждого в 1 час. Добавляют воду, отделяют органич. слой, который моют водой, р-ром $NaHCO_3$ и высушивают. При перегонке получают смесь изомерных хлорпентенилацетатов, т. кип. 78—87°/12 *мм*; выход 28%. При применении 98—100%-ной HCOOH указанным методом получают смесь изомерных хлорпентенилформиатов, т. кип. 75—87°/8 *мм*; выход 30%. Аналогично получают смесь хлорпентенилпропионатов, т. кип. 100—130°/8 *мм*; выход 15%. Изомеры могут быть разделены фракционной перегонкой, но обычно, напр. для получения многоатомных спиртов и многоосновных к-т, используют смеси изомеров.

И. Шалавина

8897 П. **Получение ε-ациллизинов. Круккенберг** (Verfahren zur Herstellung von ε-Acyl-lysinen. Kruckenberg Winfried) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 949568, 20.09.56

Доп. к пат. ФРГ 945926 (РЖХим, 1957, 58615), состоящее в том, что при ацилировании ε-аминокапроновой к-ты вместо CH_3COCl применяют хлорангидриды более высокомолекулярных алифатич. моно- или поликарбоновых к-т или α-галоидкислот, в частности хлорангидриды масляной, лауриновой, пальмитиновой, стеариновой и адипиновой к-т или их α-хлоропроизводных. 678 *г* ε-капролактама кипятят 45 мин. с 555 *г* (375 *мл*, 6 молей) 45%-ного водн. NaOH при перемешивании, охлаждают гомог. смесь до ~10° и при этой т-ре обрабатывают 703 *г* C_3H_7COCl (I), причем после введения 50% I добавляют 611 *г* 45%-ного водн. NaOH, затем вводят остаток I, перемешивают 30 мин., упаривают в вакууме досуха, остаток последовательно обрабатывают, перемешивая при т-ре <40° под обратным холодильником, 1,7 *кг* SO_2Cl_2 и 250 *г* бесцветного $SOCl_2$ нагревают 1 час при 50°, снова добавляют 1,7 *кг* SO_2Cl_2, поднимают т-ру в течение 1 часа до 55°, добавляют еще 1 *л* SO_2Cl_2 и нагревают 3 часа при 55°. При достаточно хорошем охлаждении отходящих газов можно рекуперировать ~1 *кг* SO_2Cl_2, остаток его можно отогнать в вакууме пропусканием CO_2, после чего смесь выливают при перемешивании в 2 *кг* льда, затем подщелачивают 900 *мл* конц. водн. NaOH, отсасывают NaCl, водн. р-р обрабатывают в автоклаве NH_3 в кол-ве, потребном для получения 50%-ного водн. р-ра NH_3 (~ 2500 *г*), после нагревания в течение 1 часа при 95° спускают давление при 90—95° (для удаления большей части NH_3), отфильтровывают NaCl, выпаривают фильтрат досуха и измельчают. Остаток содержит ~ 75% (теор.) ε-бутириллизина от израсходованного ε-капролактама. Аналогично получены ε-(α-аминобутирил)-лизин, выход ~ 90%; N-адипинил-ди-(ε-аминокапроновая) к-та, т. пл. 148°, выход 90—95%; ε-лауриламинокапроновая к-та, т. пл. 98°. Продукты можно применять для подкормки скота, в особенности молодняка.

Я. Кантор

8898 П. **Экстракция лактама. Кон** (Extraction of lactam. Cohn Irene Marianne) [British Celanese ltd.]. Пат. США 2737511, 6.03.56

Способ произ-ва лактамов (Л) бекмановской перегруппировкой оксимов циклич. кетонов с помощью H_2SO_4, олеума или их смеси с CH_3COOH и хлоруксусными к-тами усовершенствован тем, что реакционную смесь после перегруппировки разбавляют водой до нужной конц-ии и без предварительной нейтр-ции смеси Л экстрагируют $CHCl_3$ или смесью $CHCl_3$ с CH_3COOH или с хлоруксусными к-тами. При перегруппировке циклогексаноноксима смесь разбавляют так, чтобы 1 *л* р-ра содержал 100—200 *г* (лучше 120—160 *г*) H_2SO_4, и экстрагируют ε-капролактам (I) $CHCl_3$ (4,5—5,5 ч. $CHCl_3$ на 1 ч. р-ра) в присутствии CH_3COOH (оптимальное соотношение $CHCl_3$ и CH_3COOH 5 : 1) или без CH_3COOH. После экстракции водн. р-р, содержащий небольшое кол-во I, может быть сконцентрирован для дальнейшего использования в качестве агента перегруппировки; если вместе с H_2SO_4 употребляли CH_3COOH или хлоруксусные к-ты, то после концентрирования р-ра необходимо довести их содержание до требуемого. От смеси, полученной р-цией 25 ч. циклогексаноноксима, 81 ч. CH_3COOH и 27,5 ч. 98%-ной H_2SO_4 при 120°, нагреванием при 60 *мм* рт. ст. отгоняют CH_3COOH до тех пор, пока остаток не составит 66 ч. После охлаждения и растворения в 100 ч. ледяной воды остаток экстрагируют 450 ч. $CHCl_3$ методом непрерывной противоточной экстракции. Выход I в результате перегруппировки и экстракции 87%. Процесс может быть применен к выделению иных Л, напр. Л ζ-аминоэнантовой к-ты.

И. Шалавина

8899 П. **Получение гидразинийгидразонов насыщенных органических дикарбоновых кислот. Лайман** (Verfahren zur Herstellung von Hydraziniumhydrasonen gesättigter organischer Dicarbonsäuren. Luman Richard) [Mathieson Chemical Corp.]. Пат. ФРГ 948155, 30.08.56

Соединения общей ф-лы $R^1R^2C = NNH_3OCO(CH_2)_n$-$COONH_3N = CR^3R^4$, где R^1 и R^3 — алкилы, R^2 и R^4 — атомы H или алкилы, предпочтительно CH_3, причем $R^1 + R^2$, как и $R^3 + R^4$, содержат ⩽ 14 атомов C, а *n* — целое число от 1 до 8, получают нагреванием альдегида или кетона [C_2H_5CHO, C_3H_7CHO, $CH_3CH_2CH(C_2H_5)CHO$, *н*-$C_5H_{11}CHO$, *н*-$C_4H_9CH(C_2H_5)CHO$, $CH_3COC_2H_5$, $(C_2H_5)_2CO$, (*изо*-$C_4H_9)_2CO$, триметилацетон, нонанон] с дигидразиниевой солью органич. 2-основной к-ты [$HOOC(CH_2)_4COOH$, (I), $HOOC(CH_2)_2COOH$, $HOOCCH_2COOH$, $HOOC(CH_2)_5COOH$, $HOOC(CH_2)_6COOH$, $HOOC(CH_2)_8COOH$] или же превращением карбонильного соединения в гидразон, который переводят в соль обработкой стехиометрич. кол-вом 2-основной к-ты; 1-й способ предпочтителен, когда исходным в-вом является альдегид. 58 ч. ацетона обрабатывают 32 ч. безводн. N_2H_4, перегонкой выделяют гидразон ацетона (т. кип. 124—125°) и обрабатывают его 73 ч. I, теплота нейтр-ции достаточна для повышения т-ры смеси до полного растворения к-ты. Перекристаллизацией застывшей при охлаждении смеси из CH_3OH получают диацетонгидразондигидразинийадипат, т. пл. 113—114°. Его получают также нейтр-цией р-ра 1 моля I в 250 *мл* CH_3OH 2 молями 95%-ного N_2H_4 с последующим добавлением 2 молей ацетона и охлаждением р-ра до ~ 20°. Соединения применяются в качестве флюсов при пайке металлов мягким припоем.

Я. Кантор

8900 П. **Получение N-карбаминилимидов. Снайдер** (Verfahren zur Herstellung von N-Carbaminylimiden. Snyder Robert Harvey) [United States Rubber Co.]. Пат. ФРГ 943229, 17.05.56

Карбаминилимиды общей ф-лы =CCON(CONHR)-COC=, где R — H, алкил, алкенил, циклоалкил, терпенил, арил или аралкил, а свободные валентности обоих циклич. C-атомов могут образовать двойную связь или быть заняты H-атомами или одновалентными ациклич. углеводородными остатками, получают нагреванием моноуреида дикарбоновой к-ты общей ф-лы =C(COOH)C(CONHCONHR)= при т-ре < 140° (при т-ре > 140° продукт р-ции разлагается на соответствующий имид) в присутствии симметричного или асимметричного ангидрида алифатич. карбоновой к-ты с 2—4 атомами C, предпочтительно $(CH_3CO)_2O$, взятого в избытке для полного связывания реакционной воды. Р-цию лучше проводить в среде разбавителя, предпочтительно в CH_3COOH. К нагретой до ~ 80° смеси 50 ч. моноуреида малеиновой к-ты и 120 ч. лед CH_3COOH постепенно добавляют при перемешивании 50 ч.

$(CH_3CO)_2O$, не снижая т-ры смеси, пока суспендированный моноуреид почти не исчезает. Охлаждением профильтрованного р-ра до $\sim 20°$ выделяют N-карбаминилмалеинимид, т. пл. 157—158°, выход 92,5%. При использовании C_2H_5COOH и $(C_2H_5CO)_2O$ выход N-карбаминилмалеинимида 76%, т. пл. 155—156°. Описано также получение N-карбаминилсукцинимида, т. пл. 90—110°, выход 67%; N-карбаминилитаконимида, т. пл. 92—98°, выход 56%, N-карбаминилцитраконимида, т. пл. 110—115°, выход 65%; N-(*н*-бутилкарбаминил)-малеинимида, т. пл. 66,5—68°, выход 74%; N-(фенилкарбаминил)-малеинимида, т. пл. 140—141°, выход 76% и N-(*трет*-бутилкарбаминил)-малеинимида, т. пл. 106—107,5°, выход 70%. Полученные в-ва с этиленовой связью в α-положении к одной из карбонильных групп являются ценными полупродуктами в произ-ве сополимеров. Я. Кантор

8901 П. Удаление серы из ее смесей с оксимами. Гильтес, Вельц (Process for the separation of sulphur from oxime — sulphur mixtures. Giltges Aloys, Welz Harry) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. США 2733239, 31.01.56

Для удаления S из ее твердых смесей с оксимами, полученных восстановлением солей первичных или вторичных алифатич. и циклоалифатич. мононитроуглеводородов H_2S в кислом р-ре, смеси обрабатывают жидким SO_2, удаляют из SO_2-фазы при т-рах от —40° до 40° и при необходимых давлениях. Смеси оксимов с S и изомеризующий агент (олеум или SO_3) можно одновременно вводить в жидкий SO_2 и удалять после р-ции S из SO_2-фазы при т-рах от —40° до 40°. При этом циклоалифатич. оксимы перегруппировываются в лактамы. 100 *г* смеси, полученной восстановлением 1-нитрогексана H_2S и состоящей из 72 *г* капрональдоксима и 28 *г* S, вводят в 160 *г* жидкого SO_2 при —20°. Р-р отфильтровывают от S; после удаления SO_2 остается оксим, свободный от S. 200 *г* смеси, полученной восстановлением нитроциклогексана H_2S и состоящей из 292 *г* циклогексаноноксима и 108 *г* S, вводят при размешивании одновременно с 220 *г* 65%-ного олеума примерно в 600 *мл* жидкого SO_2 при т-ре от —14° до —18°, по окончании р-ции р-р отфильтровывают от S. После промывания и высушивания получают 108 *г* S. После удаления SO_2 фильтрат нейтрализуют и масло перегоняют. Выход ε-капролактама 96—98%. Этим способом могут быть выделены из их смесей с S, напр., следующие оксимы: $CH_3CH{=}NOH$, $C_2H_5CH{=}NOH$, $C_3H_7CH{=}NOH$, $C_4H_9CH{=}NOH$, $C_5H_{11}CH{=}NOH$, $C_8H_{17}CH{=}NOH$, $C_9H_{19}CH{=}NOH$, $CH_3C({=}NOH)CH_3$, $C_2H_5C({=}NOH)CH_3$, $(C_2H_5)_2C{=}NOH$, $C_2H_5C({=}NOH)C_3H_7$, а также оксимы циклогексанона, циклогептанона, 1-метилциклопентанона-3 и 1-метилциклогексанона-2. Л. Антик

8902 П. Окисление молекулярным кислородом цианалканов в цианалкены. Джи, Хейгмейер (Oxidation of cyanoalkanes to cyanoalkenes with molecular oxygen. Gee Robert E., Jr, Hagemeyer Hugh J., Jr) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2734909, 14.02.56

Усовершенствование способа окисления O_2 насыщ. нитрилов ф-лы RR′CHCHR″CN, где R, R′ и R″—H, алкил, арил, алкарил или аралкил, в соответствующие α, β-ненасыщ. нитрилы ф-лы RR′C=CR″CN состоит в промотировании процесса галоидсодержащими соединениями. Пары насыщ. нитрила, подогретые до 150—600°, смешивают с парами промотора (HCl, HBr, HJ), алкил- или алкиленилгалогенидами, содержащими 1—4 атома C, напр. C_2H_5Cl, C_2H_5Br, C_2H_5J, *изо*-C_3H_7Cl, *изо*-C_3H_7Br, $C_2H_4Cl_2$, $C_2H_4Br_2$, $CHCl_3$, CCl_4, CBr_4, употребляемыми в кол-ве 0,01—1,5% от веса нитрила). К смеси непосредственно перед контактом с катализатором (К) добавляют O_2 или O_2-содержащий газ (воздух) в кол-ве 0,5 моля O_2 на 2—5 молей нитрила; в качестве разбавителей можно употреблять N_2, CO_2, пары воды H_2, газообразные парафины и другие газы, инертные в условиях р-ции. Смесь пропускают над К при 500—800°, лучше 570—750° (необходимую т-ру поддерживают, регулируя молярное соотношение O_2 и насыщ. нитрила). Давление газов в реакционной зоне может быть нормальным, пониженным или повышенным. Время контакта реагентов с К — 0,001—2 сек. (лучше 0,03—1,1 сек.). В качестве К применяют Cu, Ag, Pt, Pd, Au, Ru, Ir, Rh, их сплавы или смеси (лучше Cu или Ag, особенно в случаях, когда образующийся ненасыщ. нитрил легко полимеризуется), употребляемые в виде шариков, сеток, дырчатых пластин или нанесенных на тугоплавкие материалы (алунд, асбест, карборунд и др.). Указанным методом можно получить акрило-, метакрило-, этакрило-, α-фенилакрило-, пропилакрило-, бутилакрило-, амилакрило-, гексилакрило- и подобные замещ. акрилонитрилы. Процесс проводят в реакторе высотой 535 *мм* с двойными стенками (наружный диам. 32 *мм*, просвет между наружной и внутренней стенкой 4 *мм*). Для получения акрилонитрила (I) пары C_2H_5CN (II) пропускают снизу реактора вверх по внешней трубке, где они подогреваются, затем смешиваются в верхней части реактора с воздухом (с разбавителем или без него) и спускаются по внутренней трубке, наполненной К. Промотирующий агент вводят вместе с током II или добавляют к воздуху. Выходящий из реактора газ быстро охлаждают. В зависимости от используемого К, промотора, т-ры, соотношения II : O_2, времени контакта и продолжительности работы выход I составляет 64—81%. При окислении изобутиронитрила получают метакрилонитрил и, как побочный продукт, I. И. Шалавина

8903 П. Производство эфира цианвалериановой кислоты. Нагадзава, Хага, Саван (シアノ吉草酸エステルの製造法. 長澤不二男, 芳賀竹治, 澤井政信) [三菱化成工業株式會社, Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1276, 1277, 11.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 17, 11694c (англ.)]

108 ч. $NC(CH_2)_4CN$ в 300 ч. $(C_2H_5)_2O$ при 0° обрабатывают 38 ч. сухого HCl-газа и оставляют на 24 часа. Получают $NC(CH_2)_4C({=}NH)Cl$ (I), который смешивают с 50 ч. C_2H_5OH и оставляют на ~ 16 час; отфильтровывают и сушат 140 *г* $NC(CH_2)_4C({=}NH \cdot HCl)OC_2H_5$. Продукт нагревают в 140 ч. воды при 80°, охлаждают и экстрагируют эфиром. Перегонкой экстракта получают 106 ч. $NC(CH_2)_4COOC_2H_5$, т. кип. 139°/18 *мм* (пат. 1276). I (получен из 108 *г* динитрила) и 18 *г* воды оставляют при 0° на ~ 16 час. Получают моногидрат I, который кипятят с 50 *г* C_2H_5OH, отфильтровывают NH_4Cl и перегонкой фильтрата выделяют 110 *г* $NC(CH_2)_4COOC_2H_5$, т. кип. 140°/17 *мм* (пат. 1277). K. Kitsuta

8904 П. Получение 7-циан-6-кетогептановых кислот. Аккер (7-cyano-6-ketaheptanoic acids and their preparation. Acker Donald S.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2752375, 26.06.56

7-циан-6-кетогептановые к-ты ф-лы $NCCH_2C({=}O)$-$CR^1R^2CR^3R^4CR^5R^6CR^7R^8COOH$ (I) [R^1—R^8 — одинаковые или различные радикалы формулы $(C_nH_{2n-p}X_p)H_{1-r}X_r$, $n \leqslant 5$; $p \leqslant 2n$, $r \leqslant 1$, X — галоид] получают озонированием 1-цианметилциклогексенов-1 ф-лы CR^1R^2C-$(CH_2)CN{=}CHCR^7R^8CR^5R^6CR^3R^4$ (II) и разложением образующихся озонидов. II получают конденсацией циклогексанонов с циануксусной к-той и последующими термич. декарбоксилированием и перегруппировкой (см. «Синтезы органич. препаратов», 1953, сб. 4, стр. 562). Озонирование II проводят пропусканием O_3 в смеси с газом-носителем через р-р II в инертном органич. р-рителе, напр. галоидированном углеводороде, при

т-ре<0° до прекращения поглощения O_3. Образующийся твердый озонид нагревают с H_2O_2. Избыток окисляющего агента удаляют обработкой продукта водн. р-ром $FeSO_4$. Воду и р-ритель упаривают и выделяют I. Р-р 30 ч. 1-циклогексенилацетонитрила в 670 ч. CH_2Cl_2 при −80° 3 часа обрабатывают 4,2%-ным O_3. Отделяют полимерный озонид и суспендируют его в 525 ч. лед. CH_3COOH. Суспензию при 50—60° по каплям прибавляют к р-ру 28 ч. 30%-ной H_2O_2 в 210 ч. CH_3COOH. Смесь 4 часа нагревают при 90°, затем избыток H_2O_2 разлагают $FeSO_4$. Воду и CH_3COOH удаляют в вакууме, остаток экстрагируют эфиром. Упариванием эфира и перекристаллизацией остатка из $CHCl_3$ получают 15,2 ч. неочищ. 7-циан-6-кетогептановой к-ты; выход 36%; т. пл. 99—99,5°. Аналогично из 1-цианметил-4-метилциклогексена, синтезированного из 4-метилциклогексанона, получена 7-циано-6-кето-3-метилгептановая к-та. Указанным методом 4-хлор-, 4-метил-4-дихлорметил-, 4-бром-4-изопропил- и 4-этилциклогексаноны были превращены, соответственно, в 1-цианметил-4-хлор-, 1-цианметил-4-метил-4-дихлорметил-, 1-цианметил-4-бром-4-изопропил- и 1-цианметил-4-этилциклогексаноны для получения, соответственно, 7-циан-6-кето-3-хлор-, 7-циан-6-кето-3-метил-3-дихлорметил-, 7-циан-6-кето-3-бром-3-изопропил- и 7-циан-6-кето-3-этилгептановых к-т. 3-хлорциклогексанон превращен в 1-цианметил-3-хлор- и 1-цианметил-5-хлорциклогексены для получения 7-циан-6-кето-2-хлор- и 7-циан-6-кето-4-хлоргептановых к-т. 3-трифторметилциклогексанон превращен в 1-цианметил-3-трифторметил- и 1-цианметил-5-трифторметилциклогексены для получения 7-циан-6-кето-2-трифторметил- и 7-циан-6-кето-4-трифторметилгептановых к-т. 3-метил-5-изопропилциклогексанон превращен в 1-цианметил-3-метил-5-изопропил- и 1-цианметил-3-изопропил-5-метилциклогексаны для получения 7-циан-6-кето-4-изопропил-2-метил- и 7-циан-6-кето-4-метил-2-изопропилгептановых к-т. Указанный выше процесс можно проводить без р-рителя; когда употребляют р-рители, то лучше пользоваться инертными в-вами, напр. насыщ. жидкими углеводородами (C_5H_{12}, C_6H_{14}, C_7H_{16} и др.), галоидированными углеводородами (C_2H_5Cl, CCl_4, $CFCl_3$, C_7H_{16} и др.). Можно употреблять р-рители, принимающие участие в р-ции (CH_3COOH и другие алкановые к-ты, CH_3OH или другие спирты). Окисление II можно проводить смесью O_3 с O_2 и инертным газом, напр., озонированным воздухом. Вместо O_3 можно употреблять другие сильные окислители: CrO_3, бихромат K или Na, HNO_3 и др. Если окисление проводят при 0°—100°, происходит прямое превращение II в I. Р-цией I с H_2 и S в присутствии CoS получают 5-(1,2-дитиолан-3-ил)-пентановые к-ты: I → $HSCH_2CH_2$-$CH(SH)CR^1R^2CR^3R^4CR^5R^6CR^7R^8COOH \rightarrow CH_2CH_2SSCHCR^1$-$R^2CR^3R^4CR^5R^6CR^7R^8COOH$. Образующиеся дитиолы и дитиоланы применяют как ингибиторы прогоркания жиров и масел. И. Шалавина

8905 П. Способ получения углеводородов. Вилльфанг (Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen. Willfang Georg B.). Пат. ФРГ 946134, 26.07.56

Способ получения углеводородов электролизом солеобразных металлоорганич. соединений в присутствии других способных гидрироваться соединений при повышенном давлении H_2 или газов, его содержащих (25—250 *ат*), при т-ре ниже 500° лучше при 50—250° и интенсивном помешивании. Исходное вещество и H_2 подводятся непрерывно, а продукты р-ции непрерывно удаляются из реакционной смеси. Для одновременного выделения металлов применяется постоянный ток. Примеры: 1. В реакционную камеру — электролизер, катодом которого является наружняя стенка, работающий под давлением (I), загружается отработанный комплекс, получаемый при алкилировании ароматики непредельными углеводородами, под давлением H_2 (50 *ат*) удовлетворительной степени чистоты. Устанавливается напряжение постоянного тока ~2,5 *в* при нагрузке ~7,4 *ма/см²*, во время р-ции соответственно поднимающееся. Углеводороды и галоидопроизводные непрерывно удаляются из реакционного пространства. Металлич. Al после окончания р-ции отделяется на катоде в виде плотного осадка. Т-ра р-ции не должна превышать 200°. Реакционная камера снабжена приспособлениями для увеличения общей поверхности или трубчатыми электродами, а также приспособлениями для отвода тепла, выделяющегося в процессе р-ции. Выход в расчете на отношение металл : ток составляет ~80% электрохим. эквивалента. 2. 100 вес. ч. тяжелого масла нагреваются с 30 вес. ч. $BeCl_2$ при 180° до окончания выделения HCl и образования углеводородов. Образующийся жидкий комплекс электролизируется в I, снабженном графитированными железными электродами при напряжении постоянного тока, 5 *в* и нагрузке 10 *ма/см²* под давлением H_2 50 *ат*, при непрерывном удалении газов и пополнения их свежим H_2. Выход Be, считая по содержанию металла в соединении, составляет 95%. Получаемые углеводороды с выходом 90 вес.% от сырья выкипают от 20 до 320°. Б. Энглин

8906 П. Способ осернения непредельных углеводородов. Беретвас (Method of sulfurizing unsaturated hydrocarbons. Beretvas Helen Sellei) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2727030, 13.12.55

Ненасыщенный полимер бутилена вводят в р-цию с 10—25 об.% S_2Cl_2 в присутствии 1—50 об.% воды и 0—9 об.% P_2S_5 при 27—65°, время р-ции 30 мин. В конце процесса воду отгоняют, продукт нейтрализуют основным реагентом и дезактивируют кипячением со спирт. р-ром соединения щел. металла. Е. Покровская

8907 П. Производство диэфиров 4,4′-тио(или дитио)-дивалериановой кислоты. Исии, Ямасита (チオ(又はジチオ)ジキツ草酸ジ エステルの製法. 石井義郎 山下雄也), 味の素株式會社, Адзи-но-мото кабусики кайся]. Японск. пат. 5624, 6.09.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 8, 5723e (англ.)]

150 ч. γ-валеролактона и 40 ч. Na_2S нагревают 5—7 час. при 180—200°, охлаждают, подкисляют продукт разб. H_2SO_4 и перегоняют для удаления 53 ч. непрореагировавшего лактона (т. кип. 175°/5 *мм*). К 94 ч. остатка добавляют 100 ч. C_4H_9OH и несколько капель конц. H_2SO_4, кипятят смесь 5—7 час., продукт нейтрализуют и перегоняют. Получают 92 ч. $S_2[CH(CH_3)\cdot CH_2CH_2COOC_4H_9^i]_2$, т. кип. 175—205°. Продукт пластифицирует хлорвиниловые смолы так же, как диоктилфталат. K. Kitsuta

8908 П. Получение метионина. Уэйсс (Method of preparing methionine. Weiss Martin J.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2732400, 24.01.56

Метионин (I) получают с хорошим выходом р-цией β-метилмеркаптопропионового альдегида (II) с цианидом щел. металла и NH_4-солью [NH_4Cl, NH_4Br, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_3PO_4$, CH_3COONH_4 и др.] в водно-спирт. среде (смесь воды с CH_3OH, C_2H_5OH или C_3H_7OH) в присутствии 3—15-кратного (лучше 7-кратного) избытка NH_3 при т-ре от −20 до 50° (лучше от −5 до 15°), частичным упариванием р-рителей, экстракцией образовавшегося α-амино-γ-метилмеркаптобутиронитрила (III), не смешивающимся с водой р-рителем (C_6H_6, CH_2Cl_2), гидролизом III гидроокисью щел. металла или четвертичным аммониевым основанием [напр., $(CH_3)_3N(C_6H_5CH_2)OH$] при 10—100° (время р-ции, в зависимости от т-ры, может изменяться от нескольких минут до 48 час.), подкислением реакционной смеси и выделением осадка I. 56.5 *г* II прибавляют к перемешиваемому р-ру 32,4 *г* NaCN и 33,7 *г* NH_4Cl в 140 *мл* воды. Т-ра

поднимается до 49°, остается такой 5 мин. и затем медленно падает. Добавляют 50 *мл* CH_3OH и перемешивают 4 часа, в течение которых т-ра падает до 28°. Смесь охлаждают до 12°, прибавляют 35 *мл* CH_3OH и 100 *мл* конц. водн. р-ра NH_3 и перемешивают 2 часа при 5—15°. Органич. слой отделяют, водн. р-р упаривают в вакууме при т-ре $< 40°$. Остаток несколько раз экстрагируют $CHCl_3$, экстракт объединяют с отделенным ранее органич. слоем $CHCl_3$ удаляют в вакууме при т-ре $< 35°$, получают 68 *г* **III** в виде густого масла (выход 88%). 18 *г* **III** растворяют в смеси 42 *мл* 5 н. водн. NaOH и 60 *мл* C_2H_5OH, р-р оставляют на 24 часа при $\sim 20°$, затем обрабатывают углем, подкисляют CH_3COOH, охлаждают до —10° и отфильтровывают осадок. Неочищ. I взбалтывают со смесью 20 *мл* воды и 20 *мл* CH_3OH, фильтруют при т-ре от —5° до 10° и сушат. Получают 13,3 *г* **I**, пригодного для медицинских целей. И. Шалавина

8909 П. Получение силанов. Клейман (Sätt att framställa silaner. Kleiman M.) [Arvey Corp.]. Шведск. пат. 154352, 8.05.56

Силаны общей ф-лы **I**, где R — Cl или алкилоксигруппа, содержащая до 5 атомов C (напр., *н*-C_3H_7O, *изо*-C_3H_7O, CH_3O, *н*-C_4H_9O, *изо*-C_4H_9O, *трет*-C_4H_9O, *н*-$C_5H_{11}O$, *втор*-$C_5H_{11}O$, *трет*-$C_5H_{11}O$), получают р-цией гексахлорциклопентадиена (**II**) с соединениями общей

ф-лы $H_2C{=}CHSi(R)_3$, напр., с винилтрихлорсиланом. 54,6 *г* **II** нагревают до 160°, прибавляют по каплям при этой т-ре 38 *г* $H_2C{=}CHSi(OC_2H_5)_3$. После прибавления смесь нагревают до 180—190° и выдерживают 5 час. при этой т-ре, затем перегоняют в вакууме. Выделяют [1,2,3,4,7,7- гексахлорбицикло-(2,2,1)- 2-гептенил-5]- триэтоксисилан, т. кип. 137°/0,1 *мм*. 109,2 *г* **II** нагревают до 190—200°, при этой т-ре прибавляют по каплям в течение 7,5 час. 64,4 *г* $H_2C{=}CHSiCl_3$, смесь фракционируют в вакууме, отбирая фракцию [1,2,3,4,7,7-гексахлорбицикло-(2,2,1)-2-гептенил-5]-трихлорсилана, т. кип. 126°/0,07 *мм*, вес 135,5 *г*, который для превращения в триэтоксипроизводное обрабатывают абс. C_2H_5OH. Р-цию получения **I** можно проводить в среде углеводородов или галоидсодержащих р-рителей. Получаемые силоксаны пригодны для приготовления полимеров или эластомеров. Б. Фабричный

8910 П. Синтез органохлорсиланов. Сэкино, Хани [(オルガノハロシラン合成法. 關野政一, 羽仁浩)] [旭硝子株式會社. Асахи гарасу кабусики кайся]. Японск. пат. 421, 29.01.54 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 16, 11002e (англ.)]

Смесь 62 *г* 92%-ного Si с 15,5 *г* Al-порошка сплавляют, разбивают на куски и помещают в стеклянную трубку диам. 20 *мм*. При 300° пропускают 325 *г* CH_3Cl со скоростью 13 *г/час*, получают 195 *г* продукта, содержащего 5,3% $(CH_3)_3SiCl$, 11,7% $(CH_3)_2SiCl_2$ и 76,7% CH_3SiCl_3. K. Kitsuta

8911 П. Производство алкилалкоксидисиланов. Кумада, Куриягава (アルキルアルコオキシチシランの製度法. 熊田誠, 厨川守) [東京芝浦 電 氣株式會 社, Токё сибаура дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 7223, 4.11.54

Пропусканием CH_3Cl-газа при 300° через Cu-Si-катализатор и фракционированием продукта получают метилхлорсиланы, кипящие ниже 75°; дальнейшим нагреванием остатка выделяют фракцию, состоящую главным образом из $Cl_2(CH_3)SiSi(CH_3)_2Cl$ (**I**), т. кип. 154,5—156,8°, содержание Cl 48,9%. Смесь 68 *г* **I**, 74 *г* пиридина и 48 *г* C_2H_5OH оставляют при 0°, пиридин отгоняют, фракционированием остатка выделяют 12,45 *г* $CH_3(C_2H_5O)_2SiSi(OC_2H_5)(CH_3)_2$, т. кип. 72,5—74°/13 *мм*, d_{20} 0,8891, $n^{20}D$ 1,4205, *MR* 67,24. 68 *г* **I** и CH_3MgBr (из 7,7 *г* Mg) кипятят несколько часов, продукт промывают эфиром и фракционируют. Получают 20,9 *г* $[Si(OC_2H_5)(CH_3)_2]_2$, т. кип. 167,5—169,3°, d_{20} 0,8499, $n^{20}D$ 1,4200, *MR* 61,9. 78,2 *г* **I** и CH_3MgBr (из 12 *г* Mg) кипятят несколько часов, получают 26,9 *г* $(CH_3)_3SiSi(OC_2H_5)(CH_3)_2$, т. кип. 144,5—145,0°, d_{20} 0,8001, $n^{20}D$ 1,4210, *MR* 55,9 K. Kitsuta

8912 П. Гексаалкилдисилоксаны. Кумата, Куриягава (ヘキサアルキルヂシロキサンの製法. 熊田誠, 厨川守) [東京芝浦電氣株式會社, Токё сибаура дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 5625, 6.09.54

CH_3Cl пропускают через Cu-Si-сплав (20 : 80) при 300°, продукт перегоняют, отделяя фракцию, кипящую ниже 72°. Повторной перегонкой этой фракции получают 78,2 *г* (50,0%) фракции с т. кип. 72—145°. Эту фракцию растворяют в эфире и обрабатывают CH_3MgBr, эфир отгоняют, остаток нагревают 2—3 часа при 100°, охлаждают и разлагают HCl-к-той. Масло экстрагируют эфиром, экстракт сушат над $CaCl_2$ и фракционируют. Получают 31 *г* $[(CH_3)_3Si]_2O$, т. кип. 99,5°, $n^{20}D$ 1,3478. K. Kitsuta

8913 П. Ацетиленовые эфиры фосфористой кислоты. Моррис, Ван-Уинкл (Acetylenic tertiary phosphite esters. Morris Rupert C., Van Winkle John L.) [Shell Development Co.]. Пат. США 2728789, 27.12.55 [Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 15, 10759c (англ.)]

Способ получения сложных эфиров общей ф-лы $(RO)_3P$, где по крайней мере один R — ацетиленовый радикал, 168 *г* $HC{\equiv}CCH_2OH$, 236 *г* $(CH_3)_3N$ и 360 *г* эфира при —5° обрабатывают 138 *г* PCl_3 в эфире к концу р-ции т-ру поднимают до 0°, смесь фильтруют и перегоняют, получают 129 *г* $(HC{\equiv}CCH_2O)_3P$, d_{20} 1,1445, $n^{20}D$ 1,4935. Аналогично $CH_3CHCH_2OP(Cl)O$ (цикл) добавляют к $(CH)_3N$ в изопентане, а затем обрабатывают $HC{\equiv}CCH_2OH$, как описано выше. Получают $HC{\equiv}CCH_2OPOCH(CH_3)CH_2O$ (цикл), d_{20} 1,2498, $n^{20}D$ 1,4962. $HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH$ дает $({\equiv}CCH_2OPOCH(CH_3)CH_2O)_2$ (цикл), d_{20} 1.2675, $n^{20}D$ 1,4957. Л. Герман

8914 П. Получение катализатора для изомеризации пинена. Китасима, Кабураги, Сугавара (ピネンの異性化觸媒の製造 方 法. 北島正榮, 鏑木陽一, 菅原志朗) [日本專売公社, Нихон сэмбай кося]. Японск. пат. 7715, 22.11.54 [Chem. Abstrs, 1956, № 10, **50**, 7351 (англ.)]

К суспензии 30 ч. кизельгура и 240 ч. $AlCl_3$ в 5—10 об. ч. воды постепенно прибавляют 300 ч. 28%-ного NH_4OH в 2 ч. воды. Осадок фильтруют, нагревают в автоклаве 6 час. при 270—280° и высушивают в вакууме при 60—70°, причем получают требуемый катализатор. Смесь 5 ч. катализатора и 100 ч. пинена кипятят 3 часа при 155—159°. Дистилляцией получают 70 ч. камфена, т. кип. 72°/30 *мм*; 23 ч. промежуточной фракции, 2 ч. высших терпенов и 5% остатка. K. Kitsuta

8915 П. Удаление $AlCl_3$ из смесей после проведения реакции Фриделя — Крафтса. Картер (Removal of $AlCl_3$ catalyst from Friedel — Crafts reaction masses. Carter Richard Pence) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2734892, 14.02.56

Из реакционных смесей, полученных при полимеризации или сополимеризации ненасыщ. органич. в-в (напр., терпенов) в присутствии $AlCl_3$ (**I**) в среде р-рителя или без него, удаляют находящийся в виде органич. комплекса **I** добавлением к смеси $\geqslant 1,5$ моля (лучше 3,6—4,3 моля) $Ca(OH)_2$ или $Mg(OH)_2$, (можно

употреблять CaO или MgO) и 0,75—15 молей (лучше 1,5—7,5 моля) воды; выпавшую смесь $Al(OH)_3$ и гидратов $CaCl_2$ или $MgCl_2$ удаляют, напр., фильтруют, центрифугируют, отстаивают и декантируют и т. д. (при указанных соотношениях щел. агента и воды образуется осадок, который легко фильтруется). Описанный прием может быть использован при алкилировании, изомеризации, полимеризации, дегидратации и дегидрогенизации. К охлажд. суспензии 200 ч. безводн. $AlCl_3$ в 5000 ч. C_6H_6 при 5—10° и перемешивании прибавляют 2500 ч. сульфатированного скипидара, содержащего 0,5% S (неочищ. побочный продукт, получающийся при переработке древесины сульфатным методом) с сильным запахом органич. сульфидов, после чего р-р перемешивают 4 часа при 5—10°. Добавляют 453 ч. $Ca(OH)_2$ и 104 ч. воды. Образующуюся суспензию быстро перемешивают при 60°. Через ~10 мин. темно-красная масса становится желтой, после чего перемешивание продолжают 30 мин. Массу фильтруют с отсасыванием; операция продолжается ~ 15 мин. Р-ритель и непрореагировавшие в-ва отгоняют при т-ре до 220° и давл. 20 *мм*. Получают 2120 ч. светлой, без примеси неорганич. в-в смолы, лишенной запаха органич. сульфидов и имеющей т. капл. 72° (выход 84%). Если осаждение Al проводить при другой т-ре (25—80°), меняется выход продукта полимеризации (87—91%), его т. капл. (70—77°) и цвет. Аналогично проводят полимеризацию дипентена (т-ра каплепадения продукта в зависимости от условий осаждения Al 111° и 125°) и β-пинена (т. капл. 145°), сополимеризацию дипентена с бутадиеном (т. капл. 175°), со стиролом (т. капл. 135°), сульфатированного скипидара с кумароном и инденом (т. капл. 78°). Предложенный прием может быть использован при полимеризации олефинов (напр., C_2H_4, C_3H_6, бутилена-1 и -2, изобутилена), диолефинов (напр., бутадиена, изопрена), при сополимеризации диолефинов и олефинов (напр., циклогексена с изопреном, циклогексадиена с пентеном-2), при полимеризации стирола, индена и других в-в. В качестве р-рителей могут быть использованы толуол, ксилол, сольвент-нафта, C_2H_5Cl, $C_2H_4Cl_2$, *симм*-$C_2H_2Cl_4$, *о*-$C_6H_4Cl_2$, газолин, петр. эфир. И. Шалавина

8916 П. Получение 1,2-диаминоциклогексана. Шольц, Гюнтер (Verfahren zur Herstellung von 1,2-Diaminocyclohexan. Scholz Heinrich, Günther Paul) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 954504, 20.12.56

Жидкий 1,2-динитроциклогексан (I) гидрируют H_2 в присутствии избытка NH_3 при 50—200° и 100—300 *ат* над катализатором (Co или Ni, полученные восстановлением окислов, скелетные металлы, Co или Ni на носителе, напр. на Al_2O_3), возможно в присутствии разбавителей (CH_3OH, тетрагидрофуран, диоксан). Процесс можно осуществлять непрерывно. Через печь для гидрирования (длина 1,6 *м*, диам. 4,35 *см*), наполненную таблетками из восстановленной Ni-окиси, пропускают ежечасно р-р 300 ч. I в 2500 ч. жидкого NH_3 и H_2. Печь нагревают до 70—110° под давл. H_2 250 *ат*. При перегонке продукта р-ции получают чистый 1,2-диаминоциклогексан (II), т. кип. 87°/22 *мм*, выход ~90%. После отделения воды NH_3 используют повторно. Если р-р 100 *г* I в 1000 ч. жидкого NH_3 гидрируют в автоклаве 5 час. при 100—110° в присутствии 20 *г* скелетного Co под давл. H_2 200 *ат*, то получают масло, не растворимое в воде и не содержащее II. 250 ч. остатка после перегонки технич. нитроциклогексана, получаемого нитрованием, циклогексана HNO_3, растворяют в 2500 ч. жидкого NH_3, р-р пропускают вместе с H_2 (250 *ат*) через трубку (длина 1,6 *м*, диам. 4,35 *см*), наполненную таблетками восстановленной окиси Co и нагретую до 55—115°. При перегонке сначала отходит циклогексиламин, затем чистый II, т. кип. 87°/22 *мм*, и после этого — полиаминосоединения. Через трубку, наполненную таблетками восстановленной гидроокиси Ni, при 80—120° пропускают за 1 час р-р 300 ч. I в 2500 ч. жидкого NH_3 и H_2 под давл. 300 *ат*. Фракционированной перегонкой продуктов р-ции выделяют II, выход 80% (теор.). Через трубку, наполненную крупнозернистым силикагелем, на который нанесен Pd, при 100—125° пропускают за 1 час р-р 350 ч. I в 3000 ч. жидкого NH_3 и H_2 под давл. 300 *ат*. Фракционированной перегонкой выделяют II с хорошим выходом. II является ценным полупродуктом для получения комплексных соединений, красителей, вспомогательных текстильных в-в, фунгицидов, инсектицидов и лекарственных в-в. Б. Фабричный

8917 П. Способ получения циклогексилизопропилметиламина каталитическим гидрированием эфедрина. Мецгер (Verfahren zur Herstellung von Cyclohexylisopropylmethylamin durch katalytische Hydrierung von Ephedrin. Metzger Heinrich), [Knoll A.-G. Chemische Fabriken]. Пат. ФРГ 949657, 27.09.56

Галоидогидрат эфедрина гидрируют при 50—70° в присутствии PtO_2-катализатора [см. Org. Synth. (1937), 17, 98] в сильнокислом р-ре. Можно проводить гидрирование в лед. CH_3COOH, содержащей 5—6% HCl (газа). В то же время, при гидрировании хлоргидрата *l*-эфедрина (I) в присутствии Pd-черни не происходит гидрирования в ядро и образуется *d*-дезоксиэфедрин (II). Суспензию 1000 *г* I в 6 *л* лед. CH_3COOH, содержащей 5—6% HCl (газа), гидрируют при 50—55° и 3 *ати* в присутствии 100 *г* PtO_2; к концу р-ции т-ру поднимают до 70°, р-р упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде, подщелачивают NaOH, получают *l*-β-циклогексилизопропилметиламин, выход 75—80%, т. кип. 57—80°/5 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 137—139°, $[\alpha]^{20}D$ —14°. Аналогично: из 100 *г* хлоргидрата *d*-псевдоэфедрина получают 80 *г* *l*-циклогексилизопропилметиламина; из 100 *г* хлоргидрата рацемич. эфедрина получают 83 *г* хлоргидрата рацемич. циклогексилизопропилметиламина, т. пл. 137—139°. Суспензию 60 *г* I в 600 *мл* лед. CH_3COOH, содержащей 30 *г* HCl (газа), гидрируют при 90° и 3 *ати* в присутствии 50 *г* Pd-черни, р-р упаривают в вакууме, остаток растворяют в воде, подщелачивают NaOH, получают II, т. кип. 80—81°/6 *мм*. Г. Швехгеймер

8918 П. Димеризация моноалкилбензолов. Шнейдер (Dimerization of monoalkyl benzenes. Schneider Abraham) [Sun Oil Co.]. Пат. США 2742513, 17.04.56

Диарилалканы ф-лы *п*-(R) (R′)CHC_6H_4C(R) (R′)C_6H_5, где R — алкил или циклоалкил с 1—20 атомами C, R′—H, алкил или циклоалкил с 1—20 атомами C, получают димеризацией моноалкилбензолов ф-лы C_6H_5CH-(R) (R′), напр., $C_2H_5C_6H_5$, *н*-$C_3H_7C_6H_5$, *изо*-$C_3H_7C_6H_5$, *втор*-$C_4H_9C_6H_5$ и *изо*-$C_4H_9C_6H_5$, *втор*-$C_5H_{11}C_6H_5$, CH_3CH-$(CH)_3CH_2CH_2C_6H_5$, фенилциклогексилметана, 1-фенил-2-циклогексилэтана, при 50—85° и давл. 1—35 *ат* в присутствии $AlCl_3$ или $AlBr_3$ и третичного алкилгалогенида [напр., $(CH_3)_3CCl$, $(CH_3)_3CBr$, 2-хлор-3-метилбутан, 2-хлор-3-метилпентан, 3-хлор-3-этилпентан, 2-бром-2-метилбутан и их гомологи] или, хуже, вторичного алкилгалогенида, способного в условиях р-ции превращаться в соответствующий третичный алкилгалогенид (напр., *втор*-C_4H_9Cl и C_4H_9Br, 1-хлор-1-метилбутан, 1-хлор-1-этилбутан). Используемый в р-ции алкилбензол должен содержать возможно меньше других углеводородов (лучше < 10%), но углеводороды, инертные в условиях р-ции, напр. парафины нормального строения, могут присутствовать в кол-ве до 40%. Молярное отношение третичного алкилгалогенида к моноалкилбензолу должно быть 0,1—1 : 1, $AlCl_3$ к третичному алкилгалогениду — 0,05—1 : 1. Время р-ции — от 10 мин. до 5 час. К непрерывно перемеши-

ваемой смеси 150 *г* $C_2H_5C_6H_5$ и 10 *г* $AlCl_3$ при 55—60° прибавляют в течение 2 час. 50 *г* $(CH_3)_3Cl$. Выделяющийся $(CH_3)_3CH$ непрерывно выводят из реактора. Органич. слой отделяют и разгоняют. Получают 25 *г* 1-фенил-1-*n*-этилфенилэтана; выделяют 18,5 *г изо*-C_4H_{10}, 13,2 *г* C_6H_6, 35.2 *г* $C_2H_5C_6H_5$, 9,1 *г* $(CH_3)_3C_6H_5$, 21,3 *г* $C_6H_4(C_2H_5)_2$ и 9,5 *г* высококипящих в-в. В аналогичных условиях из 100 *г* кумола в присутствии 50 *г* $(CH_3)_3CCl$ и 10 *г* $AlCl_3$ получают 11 *г* 2-фенил-2-*n*-изопропилфенилпропана, а также выделяют 8,8 *г* C_6H_6, 23,5 *г* кумола, 11,7 *г* диизопропилбензола и ~ 11,5 *г* высококипящих в-в. Диарилалканы могут употребляться как добавки к смазочным маслам и как промежуточные в-ва в синтезе детергентов. И. Шалавина

8919 П. Получение фенола. Хосака (フェノール製造法. 保坂義信) [工業技術院長, Когё гидзюцуинтё]. Японск. пат. 3929, 9.06.55

Усовершенствование метода получения C_6H_5OH (I) окислением бензола (II) воздухом при повышенной т-ре и давлении, заключающееся в том, что в качестве ускорителей окисления применяют добавки 0,1—5% циклич. соединений, получающихся каталитич. восстановлением продуктов окисления; для получения I периодически проводят окисление и восстановление. Через стальную трубку длиной 4,7 *м* и диам. 4 *мм* пропускают смесь 1 *кг* II с воздухом (8 молей воздуха на 5 молей II) при 400° и 90 *ати*, 78 *г* сконденсированных продуктов окисления помещают во вращающийся автоклав емк. 1,3 *л*, добавляют 5% Ni на силикагеле (получен восстановлением в токе H_2 при 450° в течение 4 час.), нагревают при 150° и давлении H_2 100 *ат*; получают смесь циклогексана, циклогексанола, циклогексилбензола и других в-в. Эту смесь добавляют в кол-ве 0,1—5% на 1 *кг* II и проводят окисление воздухом при 380—420°, получают I с выходом 40—50% по отношению к взятому II. Вместо воздуха можно применять смесь N_2 или CO_2 с 10% O_2. В. Каратаев

8920 П. Способ получения фенолов и кетонов (или альдегидов) расщеплением гидроперекисей алкилароматических углеводородов. Монье (Sätt att samtidigt framställa fenoler och ketoner eller aldehyder genom sönderdelning av hydroperoxider av alkylaromatiska kolväten, i vilka alkylgruppen innehåller en sekundär eller tertiär kolatom. Mosnier M. M.) [Soc. des Usines Chimiques Rhone-Poulenc]. Шведск. пат. 153091, 17.01.56

Гомогенную смесь гидроперекиси ароматич. углеводорода, содержащего по крайней мере 1 вторичный или третичный атом С, с фенолом, образующимся при разложении указанной гидроперекиси, разлагают 30—75%-ной H_2SO_4, взятой в кол-ве 1—5 вес.% (от веса гидроперекиси) при т-ре < 65°. В 59 *г* C_6H_5OH (I) при 45° непрерывно вводят 45 *мл* 50%-ной H_2SO_4 и 1100 *мл/час* 87,5%-ной гидроперекиси кумола при т-ре 49—50°, поддерживаемой охлаждением. Реакционную смесь непрерывно выпускают во второй реактор (при 45°), затем в нейтрализатор, где при 30° к смеси непрерывно добавляют 13%-ный NaOH (220 *г/час*), так, чтобы смесь имела щел. р-цию по метиловому красному. Нейтрализованная смесь поступает в разделитель; органич. слой перегоняют. При 55—93,5°/760 *мм* отбирают ацетон (выход 95%), остаток охлаждают и при т-ре до 126°/150 *мм* отгоняют промежуточную фракцию (в основном метилстирол), при 87—91°/27 *мм* отгоняют I, выход 94—96%. Аналогично разложением гидроперекиси *n*-цимола получают *n*-крезол (выход 80%) и ацетон, разложением 82%-ной гидроперекиси изобутилбензола получают I и $CH_3COC_2H_5$, выход 89%. Б. Фабричный

8921 П. Стабилизация цвета фенолов. Райли (Color stabilization of phenols with phosphoric acids. Riley Horace E.) [Union Carbide and Carbon). Corp.]. Пат. США 2752398, 26.06.56

Фосфорная к-та (орто-, мета- или пирофосфорная), добавленная к предварительно перегнанным фенолам, напр. к C_6H_5OH, крезолам, ксиленолам, моно- и дибутилфенолам, изомерным амилфенолам, октилфенолам, нафтолам, 2,2'-, 2,4'- и 4,4'-диоксидифенилметанам, резорцину, пирогаллолу, гидрохинону, предотвращает их окрашивание при длительном (до 6 месяцев) хранении в железной таре. Фосфорную к-ту употребляют в кол-ве 0,1—0,001% от веса фенола, как таковую или в виде водн. р-ра. И. Шалавина

8922 П. Непрерывный способ алкилирования фенолов. Питерс (Continuous process for alkylation of phenols. Peters Theodore J.) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2739172, 20.03.56

Фенолы (Ф) алкилируют третичными олефинами с 6—16 атомами С непрерывным введением в зону алкилирования (ЗА), содержащую алкилфенол, смеси Ф и олефина в молярном соотношении 0,95—1,2 : 1 и BF_3-катализатора в кол-ве 0,9—1,5% по отношению к Ф; из ЗА непрерывно выводят часть реакционной смеси, содержащей алкилфенолы. В ЗА поддерживают т-ру ~ 50—100° при средней длительности пребывания реакционной смеси в зоне ~ 10—90 мин. Т-ру в ЗА можно поддерживать рециклированием и охлаждением части реакционной смеси, причем BF_3 прибавляют к возвращаемой части смеси до ее охлаждения. Получаемые алкилированные Ф пригодны для получения алкилфенолсульфидов. Смесь диизобутилена и C_6H_5OH (I) в мол. соотношении 1,1 : 1 и BF_3 в кол-ве, достаточном для начала р-ции, вводят в нижнюю часть реактора, т-ру р-ции регулируют при помощи рубашки, расположенной в нижней части реактора. Непрерывное проведение р-ции достигается путем дальнейшего введения с постоянной скоростью смеси диизобутилена и I (в молярном соотношении 1,1 : 1) и 1% BF_3 (по отношению к I) и удаления продуктов р-ции, при средней длительности пребывания реакционной смеси 45 мин. при 75°. Продукт содержит в среднем 75—80% *трет*-октилфенола и < 1% непрореагировавшего I, остаток — низкокипящие продукты с т. кип. 105—160° и высококипящие продукты с т. кип. > 170°. Приведены еще два аналогичных примера и схема технологич. процесса. В. Уфимцев

8923 П. Способ получения гидрохинона. Поль, Челичев (Verfahren zur Herstellung von Hydrochinon. Paul Raymond Etienne, Tchelitcheff Serga) [Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Пат. ФРГ 947309, 16.08.56

Способ заключается во взаимодействии 1,4-*бис*-(α-оксиизопропил)-бензола (I) с H_2O_2 в присутствии р-рителей и электрофильных катализаторов при умеренной т-ре; одновременно с гидрохиноном (II) образуется ацетон, который также можно выделить. Как р-ритель применяют CH_3COOH. Катализаторы: H_2SO_4, $HClO_4$, галоидоводородные к-ты, борфтористоводородная к-та, кремневовольфрамовая к-та, земли, активированные обработкой к-тами, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, BF_3, а также эфираты трех последних с этиловым эфиром. К р-ру 485 ч. I в 5000 ч. CH_3COOH прибавляют при перемешивании смесь 1100 ч. 33%-ной H_2O_2 и 170 ч. 65%-ной $HClO_4$ с такой скоростью, чтобы т-ра не поднималась выше 60°, перемешивают еще 1 час, затем 30 мин. при 60°, удаляют CH_3COOH бензолом, и остаток экстрагируют эфиром, получают II, выход 45%. В аналогичном опыте, при использовании 270 ч. H_2SO_4 (*d* 1,83), получают II с выходом 31%. К р-ру 100 ч. I в 500 ч. CH_3COOH прибавляют при 20° 120 ч. HCl (*d* 1,19), а затем 250 ч. 32,3%-ной H_2O_2 с такой скоростью, чтобы т-ра не поднималась выше 50°, нагревают 15 мин. при 60°, обрабатывают как описано выше, по-

чают II, выход 42%. К смеси 500 ч. CH_3COOH, 250 ч. 32,3%-ной H_2O_2 и 50 ч. $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$ прибавляют 100 ч. I при т-ре $< 50°$, нагревают 30 мин. при 60°, обрабатывают, как описано выше, получают II, выход 53%. К смеси 100 ч. I, 250 ч. CH_3COOH и 50 ч. кремневольфрамовой к-ты прибавляют 170 ч. 32,3%-ной H_2O_2, причем т-ра медленно поднимается до 32°, перемешивают 2 часа, нагревают 30 мин. при 60°, обрабатывают, как описано выше, получают II, выход 52%.

Г. Швехгеймер

8924 П. **Разделение 3-метилпирокатехина и пирокатехина.** **Елинек** (Způsob dělení 3-methylpyrokatechinu od pyrokatechinu. Jelínek Jaromír). Чехосл. пат. 83691, 1.12.54

Предложен метод раздельного выделения 3-метилпирокатехина (I) и пирокатехина (II) из каменноугольной или торфяной смолы, а также продуктов сухой перегонки древесины, основанный на том, что I не осаждается аммиачным р-ром $CaCl_2$ или $BeCl_2$, $MgCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, в то время как II осаждается количественно. Осаждение лучше вести в атмосфере N_2. После фильтрования Ca-соль II разлагают 22%-ной HCl, выделившийся II экстрагируют бутилацетатом (III) и очищают перегонкой в вакууме. К 750 *г* смеси, содержащей 68% II и 32% I, добавляют воду до образования 10%-ного р-ра, к р-ру прибавляют 10%-ный р-р 321 *г* $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, к которому предварительно добавляют 300 *г* 25%-ного NH_4OH. Р-цию проводят в атмосфере N_2 при т-ре $\sim 20°$. Осаждение заканчивается через 1 час. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр, в колбу для фильтрования предварительно помещают 159 *г* конц. HCl. Кислый фильтрат экстрагируют 3 раза 500 *мл* III, от экстракта при нормальном давлении отгоняют III, остаток перегоняют в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 129—130°/20 *мм*; получают 220 *г* I, т. пл. 66°. Кристаллизацией из смеси C_6H_6 с лигроином получают х. ч. I, т. пл. 68°. Осадок Ca-соли II разлагают 500 *г* 22%-ной HCl и смесь экстрагируют 3 раза 100 *мл* III. От экстракта отгоняют III, остаток перегоняют в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 134—136°/20 *мм*. Получают 468 *г* II, т. пл. 102°. Однократной кристаллизацией из C_6H_6 получают х. ч. II, т. пл. 104°.

И. Елинек

8925 П. **Получение глицидных полиэфиров многоатомных ароматических спиртов.** **Вернер, Фаренхорст** (Preparation of glycidyl polyethers of polyhydric aromatic alcohols. Werner Ernest G. G., Farenhorst Evert) [Shell Development Co.]. Канадск. пат. 509532, 25.01.55

Улучшение процесса получения указанных соединений, ведущее к получению мономерных соединений в качестве основного продукта р-ции, заключается во взаимодействии 2—3-кратного кол-ва галоидгидрина (считая на каждую OH-группу ароматич. соединения) с ароматич. соединением (имеющим по крайней мере одно бензольное кольцо и $\geqslant 2$ OH-групп, находящихся не у соседних атомов C в кольце) в присутствии щелочи в кол-ве, достаточном для нейтр-ции образующегося галоидоводорода, вводимой с такой скоростью, чтобы щелочность р-ра была недостаточной для окрашивания фенолфталеина. Так 1,4-диглицидилоксибензол и 2,2-*бис*-(4-глицидилоксифенил)-пропан получают введением 2 молей гидрата окиси щел. металла в р-р 1 моля гидрохинона или 2,2-*бис*-(4-оксифенил)-пропана в 4—6 молях эпихлоргидрина при 50—110° в атмосфере, свободной от O_2. Патентуется так же 1,3-диглицидилоксибензол.

Г. Швехгеймер

8926 П. **Получение двуядерных кетонов.** **Баласеану, Радзицкий** (Procédé de fabrication de cétones bicycliques. Balacéanu Jean C., Radzitzky Pierre de) [Institut Français du Petrole, des Carburants et Lubrifiants]. Франц. пат. 1095348, 1.06.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 6, 1336 (франц.)]

Ароматические углеводороды, содержащие алифатич. цепь, связывающую 2 атома C, входящих в состав ароматич. ядер, окисляют в жидкой фазе под давлением газа, содержащего O_2, в присутствии катализатора и в среде кислых р-рителей, характер и кол-во которых, а также т-ру выбирают таким образом, чтобы сократить индукционный период, повысить скорость р-ции и снизить содержание гидроперекисей при удовлетворительном выходе кетонов. В описанных условиях получают в промышленных масштабах и с достаточной рентабельностью двуядерные кетоны, содержащие CO-группу в α-положении к ароматич. ядру.

Е. Покровская

8927 П. **Получение α-галоид-*n*-нитроацетофенона.** **Уилкинсон, Уинн, Педлоу** (Process for the preparation of α-halo-*p*-nitroacetophenone. Wilkinson Joseph M., Wynn Robert W., Pedlow George W.) [General Aniline & Film Corp.]. Канадск. пат. 523979, 17.04.56

4-нитро-α-метоксистирол получают р-цией стирола с Cl_2 и CH_3OH в присутствии в-в, связывающих к-ту (напр., NaOH), нитрованием образующегося α-(хлорметил)-бензилметилового эфира смесью, состоящей из 30 вес.% HNO_3, ~ 60 вес.% H_2SO_4 и ~ 10 вес.% воды, при т-ре от —5 до +5° (лучше 0°—3°) и дегидрогалоидированием полученного мононитропроизводного в присутствии спиртовой щелочи (напр., CH_3OH—NaOH).

Г. Швехгеймер

8928 П. **Получение *м*-(хлорметил)-бензойной кислоты.** **Роланд** (Verfahren zur Herstellung von meta-(chlormethyl)-benzoesäure. Rohland Werner) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 951927, 8.11.56

C_6H_5COOH обрабатывают дихлордиметиловым эфиром (I) в присутствии смеси олеума с H_2SO_4. 250 ч. C_6H_5-COOH и 500 ч. I растворяют в смеси 540 ч. H_2SO_4-моногидрата и 100 ч. 24%-ного олеума. Смесь нагревают 6 час. при 50°. После охлаждения массу выливают в ледяную воду, выделившееся в-во многократно промывают водой и растворяют в C_6H_6, р-р высушивают и перегоняют. Получают ~ 200 ч. *м*-(хлорметил)-бензойной к-ты, являющейся полупродуктом для синтеза красителей и пластич. масс.

Б. Фабричный

8929 П. **Получение α-аминобензоилуксусных кислот.** **Липп (урожд. Бредт-Завельсберг), Фрезе** (Verfahren zur Herstellung von α-Aminobenzoylessigsäuren. Lipp Maria, geb. Bredt-Savelsberg, Freese Emil) [Chemie Grünenthal G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 951997, 8.11.56

Соединения общей ф-лы $R^1R^2C_6H_3COCH(NH_2)COOH$, где R^1 и R^2 — H, низшие алкилы или алкоксилы, галоиды, нитро- или ацетиламиногруппы, получают, действуя при 80—250°, возможно в присутствии р-рителей (эфир, диоксан, C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, ксилол), хлорангидридами общей ф-лы $R^1R^2C_6H_3COCl$ на малоновые эфиры ф-лы $R^3OOCC(R^5)(R^6)COOR^4$, где R^3 и R^4 — H или низший алкил, R^5 и R^6 — атомы Na или фталимидные группы. В том случае, если R^6 — атом Na, его удаляют р-цией с Br_2, полученное бромпроизводное вводят в р-цию с NH_3 или фталимидом щел. металла, затем декарбоксилируют и отщепляют фталимидный остаток; в том случае, если R^6 — фталимидная группа, полученное в-во декарбоксилируют при 30—250° и отщепляют фталевую к-ту. α-Аминобензоилуксусные к-ты получают с выходом $\sim 72\%$ (теор.). 2,88 *г* Na растворяют в миним. кол-ве абс. C_2H_5OH, прибавляют к р-ру 10 *г* малонового эфира в 100 *мл* C_2H_5OH, затем добавляют р-р 11,5 *г* *n*-$O_2NC_6H_4COCl$ в 75 *мл* эфира. Образуется Na-производное эфира *n*-нитробензоилмалоновой к-ты.

К полученному в-ву при перемешивании и охлаждении постепенно прибавляют эфир. р-р 9,9 *г* Br_2, отфильтровывают NaBr, р-ритель отгоняют в вакууме. К образовавшемуся эфиру *n*-нитробензоилброммалоновой к-ты прибавляют спирт. р-р NH_3, смесь оставляют на одну неделю; спирт отгоняют в вакууме. Остаток перекристаллизовывают из водн. *изо*-C_3H_7OH, получают бромгидрат эфира α-амино-*n*-нитробензоилмалоновой к-ты. Полученное в-во нагревают 1,5 часа в автоклаве при 135° с 500 *мл* конц. HCl; избыток HCl отгоняют в вакууме, остаток перекристаллизовывают, получают хлоргидрат α-амино-*n*-нитробензоилуксусной к-ты, выход 72%. Приведен пример получения бромгидрата α-амино-*n*-хлорбензоилуксусной к-ты (выход 70%). Новые α-аминобензоилуксусные к-ты являются полупродуктами для синтеза лекарственных в-в.

Б. Фабричный

8930 П. Получение кальциевых солей 2-метил-4-хлор- и (или) 2-метил-6-хлорфеноксиуксусной кислоты. Гонзе (Verfahren zur Herstellung von 2-methyl-4-chlor-phenoxyessigsaurem Calcium (und) oder 2-methyl-6-chlorphenoxyessigsaurem Calcium. Gonze Max) [Solvay & Cie.]. Пат. ФРГ 942865, 9.05.56

Полученную в результате хлорирования *о*-крезола смесь 2-метил-4-хлорфенола (I) и 2-метил-6-хлорфенола обрабатывают (предпочтительно при т-ре кипения смеси) $ClCH_2COOH$ (II) в присутствии извести, предварительно селективным экстрагированием, перегонкой или другим путем повысив конц-ию одного из метилхлорфенолов > 75 мол.%. Полученные Са-соли содержат лишь немного гликолятов, $CaCl_2$ и Са-крезолята. Неочищ. продукт, содержащий 60% I, полученный хлорированием *о*-крезола, разгоняют под давл. 10—15 *мм* на 2 фракции, из которых одна обогащена 2-метил-6-хлорфенолом (> 75%), а другая, с т. пл. 41°, содержит ~90 мол.% I. 142,5 *г* последней фракции вводят в смесь из 94,5 *г* II, 74 *г* $Ca(OH)_2$ и 350 *г* воды, кипятят, перемешивая 2 часа, фильтруют, осадок промывают 4 раза 100 *мл* воды, высушивают и получают 181 *г* продукта, содержащего 95% метилхлорфеноксиацетата Са, состоящего на 96% из 2-метил-4-хлорфеноксиацетата; примеси состоят из 2% Са-крезолята, 2% $CaCl_2$ и 1% Са-хлорацетата и Са-гликолята. Маточный р-р вместе с промывными водами содержит 4,6 *г* метилхлорфеноксиацетата Са, 41 *г* Са-крезолята, 51 *г* $CaCl_2$, 2,5 *г* $(ClCH_2COO)_2Ca$ и 12 *г* Са-гликолята. Аналогично можно обработать II первую фракцию неочищ. монохлоркрезола. Получают смесь обеих Са-солей, из которых преобладает Са-соль 2-метил-6-хлорфеноксиуксусной к-ты.

Я. Кантор

8931 П. Получение терефталевой кислоты из *n*-ксилилендихлорида. Лоц (Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäure aus p-Xylylendichlorid. Lotz Rudolf) [Vereinigte Glanzstoff — Fabriken A.-G.]. Пат. ФРГ 949052, 13.09.56

Доп. к пат. ФРГ 930751 (см. РЖХим, 1956, 37197), состоящее в том, что *n*-$ClCH_2C_6H_4CH_2Cl$ в виде жидкого теста с водой, разб. HNO_3 или маточным р-ром от предыдущих операций, окисляют при 110—120° 40—65%-ной, предпочтительно 45—60%-ной HNO_3. Выделяющиеся газы (NO_2, NO, NOCl, N_2O_3) могут быть рециркулированы в реактор; в этом случае можно применять 30%-ную HNO_3. Выход терефталевой к-ты превышают 90%. Так, 400 *г* *n*-$ClCH_2C_6H_4CH_2Cl$ и 660 *г* воды при энергичном перемешивании нагревают до 100° и добавляют по каплям 1832 *г* 60—65%-ной HNO_3 при одновременном повышении т-ры до 110°. Спустя некоторое время начинает при умеренном вспенивании выделяться HCl; через 3—4 часа р-ция завершается. Терефталевая к-та, частично выделяющаяся из горячей реакционной смеси, полностью оседает после охлаждения. Выход 92% с незначительной примесью *n*-$HOOCC_6H_4CHO$. Приведено еще 2 аналогичных примера.

Я. Кантор

8932 П. Получение смесей терефталевой и *n*-толуиловой кислот. Хорн, Йоккуш (Verfahren zur Trennung von Terephthalsäure — p-Tolylsäuregemischen. Horn Otto, Jockusch Helmut) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 955114, 27.12.56

Указанные смеси экстрагируют ацетонитрилом (I), лучше при т-ре его кипения. 10 вес. ч. смеси 91 вес.% терефталевой к-ты и 9 вес.% толуиловой к-ты (II) с кислотным числом (КЧ) 652 кипятят с 91 вес. ч. I. Остается 9,1 вес. ч. терефталевой к-ты с КЧ 677, при охлаждении р-ра выкристаллизовывается 0,4 вес. ч. II с КЧ 414. Смеси, содержащие бо́льшее кол-во II, приходится экстрагировать I не менее двух раз. В 100 *г* насыщ. р-ра при 20° содержится 2,96 *г* II, при 82° 12,4 *г* II.

Б. Фабричный

8933 П. Восстановление нитробензола амальгамой натрия или калия. Дюркес (Verfahren zur Reduktion von Nitrobenzol mit Natriumamalgam und Kaliumamalgam. Durkes Karl) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 942689, 3.05.56

Восстановление $C_6H_5NO_2$ (I) амальгамой Na или K при конц-ии щел. металла < 0,5%, так как более высокие конц-ии способствуют образованию анилина (II), проводят в органич. р-рителе не растворимом в воде, напр. сольвент-нафте (III), ксилоле, C_6H_6, толуоле или C_6H_5Cl, при начальной конц-ии р-ра NaOH или KOH или их смеси ≥ 25% (>40%, но ≤ 54% для NaOH и ≤ 59% для KOH). Р-ритель можно вводить перед восстановлением или во время процесса. Конц-ию ионов K или Na поддерживают прибавлением NaCl или KCl. Для поддержания эмульсии в тесном контакте с амальгамой щел. металла в начале восстановления придерживаются соотношения между р-рителем и р-ром щелочи ~1 : 1, а также применяют скорости потока эмульсии, близкие или превосходящие число Re для применяемого р-ра щелочи. Применяют добавление алкилсульфатов и алкилсульфонатов, напр., мерзолятов или сульфированного стеарилового спирта. Преимуществами способа являются: возможность проведения восстановления I до гидразобензола с хорошими выходами в одну стадию без образования значительных кол-в II и получение очень светлого бензидина после перегруппировки. 1000 *г* I растворяют в 6,6 *л* перегнанной III и 3—6 *г* 74%-ного мерзолята; в качестве электролита применяют 4,8 *л* 41,5%-ного р-ра NaOH. Восстановление 0,2—0,3%-ной Na-амальгамой начинают при соотношении в эмульсии III и р-ра NaOH 1 : 1 при 75—80°. Общая длительность восстановления 24 часа, через 10 час. после начала восстановления прибавляют 120 *мл* воды, через 12 час. 120 *мл* воды и через 16 час. еще 120 *мл* воды; конц-ия NaOH по окончании восстановления 51—52%. На пути между амальгамой и сборником массы расположена вертикальная труба (диам. 30 *мм*, высота 1000 *мм*), в которой расположена спиральная трубка (диам. 8 *мм*, длина 1200 *мм*), входящая в отстойник для отделения Hg (емк. 1,3 *л*); из отстойника через расположенную в его верхней части трубку эмульсия возвращается в сборник. Получают гидразобензола 97,5—98%; недовосстановленного азобензола 0,5—1% и II 1—2%, выход по току, израсходованному для разложения Na-амальгамы, 97%. После перегруппировки выход бензидина 91%, т. пл. 128°. Приведено еще 4 примера восстановления I.

В. Уфимцев

8934 П. Восстановление *о*-нитротолуола амальгамой натрия и (или) калия. Дюркес (Verfahren zur Reduktion von o-Nitrotoluol mit Natriumamalgam und bzw. oder Kaliumamalgam. Dürkes Karl) [Farb-

werke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 942630, 3.05.56

Вместо C_2H_5OH или других водорастворимых р-рителей (пат. ФРГ 848822, пат. США 2600000) применяют нерастворимые в воде р-рители (напр., сольвент-нафту (I), чистый ксилол, C_6H_6, C_6H_5Cl и т. п.), а конц-ию водн. NaOH или KOH держат на уровне несколько >35%, предпочтительно ~40%, причем для устранения трудностей, связанных с сильным движением Hg через аппаратуру, эмульсии (Э) над амальгамой (А) сообщают такую скорость, при которой и для относительно конц. щелочи число Re приближается к критич. числу или превышает его. Р-ритель может быть добавлен и после частичного протекания восстановления, но лучше добавлять его в самом начале р-ции, применяя конц-ию едкой щелочи несколько >40% (но ≤53% для NaOH и ≤59% для KOH), а соотношение водн. щелочь : р-ритель в Э равным 1 : 1. Предпочтительны А с низким содержанием Na и (или) K. Восстановление может быть осуществлено перекачиванием Э над А при одновременном перемешивании А или пропусканием Э сквозь А или противотоком к ней. Предпочтительно применение отстойника для Hg, в который Э поступает через верх и через верх же направляется в загрузочный приемник. Для предотвращения повышения статич. давления в аппаратуре вследствие высокой скорости движения Э в нее можно вводить эмульгаторы, предпочтительно алкилсульфаты или алкилсульфонаты, слабо сульфированную неперегнанную I («Мерзолят») или сульфированный стеариловый спирт (≤ 0,1 кол-ва, потребного для образования Э). о-Нитротолуол (II) может быть восстановлен до о-гидразотолуола, но р-ция может быть прервана на стадии образования о,о-азотолуола. 850 г II растворяют в 6,6 л р-рителя (смесь 6,3 л очищ. и перегнанной I с 0,3 л очищенной водн. NaOH и серной к-той, но не перегнанной I), электролит — 4,8 л 38%-ного водн. NaOH. Восстановление (16 час.) проводилось с помощью Na/Hg (0,2—0,3% Na) при 75—80° и соотношении I : водн. NaOH в Э = 2 : 1, причем ежечасно в реакционную смесь вводили 80—150 мл воды; по завершении р-ции конц-ия NaOH 42%. По пути между А и загрузочным приемником включена вертикальная трубка высотой 1 м и диам. 30 мм, соединенная с нисходящей спиральной трубкой (длина 1,2 м, диам. 8 мм), соединенной с отстойником для Hg емк. 1,3 л, из которого по трубке очищ. от Hg Э направлялась в загрузочный приемник; производительность насоса 15 л/мин Э. Выход о,о-гидразотолуола (от загруженного II) 75%, при содержании в остатке 2,8% о,о-азотолуола. Кроме того, образовалось 3% о-толуидина (от загруженного II). Выход по току от разложенной А составлял 64%. После перегруппировки получено 70,5% о-толуидина (от загруженного II). В отстойнике для Hg обнаружено по завершении р-ции ~2 мл Hg; в загрузочном приемнике для Э ртути не обнаружено. Приведены результаты, получаемые при изменении условий опыта (5 примеров). Я. Кантор

8935 П. Восстановление о-нитроанизола амальгамой натрия и (или) калия. Дюркес (Verfahren zur Reduktion von o-Nitroanisol mit Natriumamalgam und bzw. oder Kaliumamalgam. Dürkes Karl) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 943469, 24.05.56

Восстановление о-нитроанизола (I) проводят так же, как о-нитротолуола (см. пред. реф.), при начальной конц-ии водн. NaOH (II) или KOH > 25%, предпочтительно ≤~ 54% для II и ≤~ 59% для KOH, и соотношении водн. щелочь : р-ритель-1 : 1—2 : 1. К р-ру 800 г I в очищ. перегнанной сольвент-нафте добавляют 4 л 30%-ного водн. II и восстанавливают I (20 час.) амальгамой Na (0,2—0,3% Na) при 70—75° и отношении сольвент-нафта : водн. II в эмульсии = 2 : 1 при непрерывном добавлении воды для медленного доведения конц-ии II до 36%. Восстановление проводят в аппарате, применяемом для восстановления о-нитротолуола. Выход о,о'-гидразоанизола от загруженного I составляет 74,5%, и, при содержании в остатке 2% о,о'-азоанизола, образуется 12,9% о-анизидина от загруженного I. Выход по току от разложенной амальгамы составляет 70%. После перегруппировки получено 67,5% о-дианизидина от загруженного I. В отстойнике для Hg обнаружено по завершении р-ции ~10 мл жидкой Hg; в загрузочном баке для эмульсии Hg не обнаружено. Приведено еще 3 аналогичных примера. Я. Кантор

8936 П. Хлорирование ароматических аминов. Раймонд, Перри (Chlorination. Raimond William A., Perry Leslie L.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2733269, 31.01.56

Способ хлорирования *п*-нитроанилина (I) в *о*-хлор-*п*-нитроанилин (II) с помощью NaOCl (III), и H_2SO_4 усовершенствован тем, что процесс проводят в присутствии по крайней мере эквивалентного кол-ва (лучше ~ 2-кратного избытка) хлоридов щел. металлов, NH_4^+ или металлов II группы периодической системы с атомным номером < 88. III берут в небольшом избытке по отношению к I, так как при значительном избытке образуются побочные продукты. Т-ра не имеет существенного значения, но лучше процесс проводить при ~20°. 40 ч. I прибавляют при перемешивании к р-ру 84 ч. 98-ной H_2SO_4 в 350 ч. воды при 50°, затем постепенно добавляют 34 ч. NaCl. При 20° к смеси медленно прибавляют р-р 20,7 ч. III. Осадок отфильтровывают, моют от к-ты, сушат при 60° и получают II с высоким выходом. Такой же выход получают, если вместо NaCl берут эквивалентные кол-ва KCl, NH_4Cl, $MgCl_2$ или $ZnCl_2$. Если вместо III и NaCl употребляют эквивалентные кол-ва $Ca(OCl)_2$ и $BaCl_2$ соответственно, то II получают в смеси с сульфатами Ca и Ba, которые могут быть оставлены в продукте, если их присутствие не мешает использованию II. При проведении процесса в отсутствие хлоридов для получения равного выхода II время р-ции приходится повышать по крайней мере на 50%. И. Шалавина

8937 П. Производство анилидов. Кроу, Эльмер (Process for producing anilides. Crowe Bernard F., Elmer Otto C.) [The Texas Co.]. Пат. США 2742502, 17.04.56

Анилиды алифатич. к-т, содержащих 3—30 атомов C, получают действием большого избытка CO на эквимолярные кол-ва олефина (углеводорода, эфира или кетона) и форманилида (I) при 80—210° (лучше 150—200°) и 35—420 *ат* (обычно 105—385 *ат*) в присутствии 0,1—1% Co-карбонила (II), считая на вес реакционной массы. II может быть приготовлен заранее действием CO или смеси H_2 и CO при 50—200° и 35 *ат* на металлич. Co органич. или неорганич. Co-соединения в среде, растворяющей образующийся карбонил (C_6H_6, насыщ. лигроин, керосин или тот олефин, который затем используют в качестве реагента), и введен в р-цию в виде р-ра; II также может быть получен в процессе р-ции действием CO на металлич. Co, нерастворимые неорганич. или растворимые органич. Co-соединения, лучше последние (напр., ацетат, нафтенат, стеарат Co). При непрерывном процессе пропускают смесь CO, олефина и I над II так, чтобы время контакта было 15—200 мин. Образующийся анилид выделяют фракционной перегонкой. 224 г октена-1, 242 г I и 3 г II загружают в реактор под давлением CO 210 *ат* и выдерживают 4 часа при 204°. Продукт выделяют, реактор промывают ацетоном. Остаток после отгонки ацетона объединяют с продуктом и перегоняют. Получают 358 г $C_6H_{13}CH(CH_3)CONHC_6H_5$, т. пл.

55—56°; выход 77%. При проведении этой р-ции с анилином (вместо I) выход продукта составляет 69%. Указанная р-ция может быть проведена с C_2H_4, C_4H_8, циклогексеном, пиненом, стиролом, α-метилстиролом и др. Р-цией I с метилакрилатом, 5-оксипентеном-1, метил-2-пропенилкетоном могут быть получены, соответственно, монометиловый эфир анилида метилмалоновой к-ты, анилид 2-метил-5-оксивалериановой к-ты и анилид 2-метиллевулиновой к-ты. Анилиды являются промежуточными в-вами для получения различных продуктов. И. Шалавина

8938 П. Производство N,N'-дибензилпутресцина. **Я б у т а, И к э д а** (N,N' ーヂベンヂールプトレシンの製造法. 薮田貞治郎, 池田博) [株式會社科 學研究所, Кабусики кайся кагаку кэнкюсё]. Японск. пат. 3480, 15.06.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 2, 1075 (англ.)]

К 6 *г* $H_2N(CH_2)_4NH_2$ прибавляют по каплям 14,5 *г* C_6H_5CHO, перемешивают 10 мин., встряхивают с 20 *мл* эфира, р-ритель удаляют и получают $C_6H_5CH{=}N(CH_2)_4$-$N{=}CHC_6H_5$, т. пл. 42—43,5°, выход 80%. Р-р 8 *г* полученного в-ва в 50 *мл* 85%-ного CH_3OH нагревают 3 часа при 60—70° с 2 *г* амальгамированного Al, р-р фильтруют, из фильтрата удаляют CH_3OH, подкисляют 10%-ной HCl, перегонкой с паром удаляют C_6H_5CHO. Остаток подщелачивают 50%-ным NaOH, осадок сушат и получают $C_6H_5CH_2NH(CH_2)_4NHCH_2C_6H_5$, т. пл. 65°, выход 85%. K. Kitsuta

8939 П. N'-(4-Галоид- или 3,4-дигалоидбензоил)-сульфаниламид. **Т а к а т о р и, С а в а и** (N'-4-及びN'-3,4-ハロゲンベンゾイルズルフアニルアミドの製法. 高取吉太郎, 澤井喜一). Японск. пат. 426, 29.01.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 16, 11009 (англ.)]

11,7 *г* *n*-$ClCH_6H_4COOC_6H_5$, 10,75 *г* сульфаниламида и 5,3 *г* K_2CO_3 нагревают 30 мин. при 140—150°. Охлажд. продукт экстрагируют разб. р-ром Na_2CO_3, фильтруют, фильтрат подкисляют CH_3COOH. Получают 13,8 *г* *n*-$H_2NC_6H_4SO_2NHCOC_6H_4Cl$-*n*, т. пл. 201° (из сп.). Аналогично получают *n*-$H_2NC_6H_4SO_2NHCOC_6H_3Cl_2$-3,4, т. пл. 214°. K. Kitsuta

8940 П. N-Арилизоцианаты α-фенилэтилфенилового эфира карбаминовой кислоты. **С и г е р, М а с т и н** (N-aryl isocyanates of α-phenyl ethylphenol carbamic acid ester. S e e g e r N e l s o n V., M a s t i n T h o m a s G.) [The Goodyear Tire & Rubber Co.]. Пат. США 2733261, 31.01.56

Соединения ф-лы RNHCOOR' (I) (R — органич. радикал, содержащий по крайней мере одну изоцианатную группу, R' — ароматич. радикал), отдельные представители которых применяются как агенты, замедляющие образование полиэфиров и полиэфироамидов из диизоцианатов, получают р-цией полиизоцианатов (напр., этилен-, триметилен-, тетраметилен-, пентаметилен-, гексаметилен-, пропилен-1,2-, бутилен-2,3-, бутилен-1,3-, этилиден-, бутилиден-, циклопентилен-1,3-циклогексилен-1,4-, циклогексилен-1,2-, *м*-фенилен-, *n*-фенилен-, 4,4'-дифенил-, 1,5-нафталин-, 1,4-нафталин-, 4,4'-дифениленметан-, 2,4-толилен-, 4,4'-толидин-, 1,4-ксилилен-, дианизидин-, хлордифенилендиизоцианатов, 4,4'-диизоцианата дифенилового эфира, трифенилметан-4,4,4-, бензол-1,3,5-, толуол-2,4,6-триизоцианатов, 4,4'-диметилфенилметан-2,2,5,5-тетраизоцианата) и одноатомных фенолов (напр., C_6H_5OH, крезолы, ксиленолы, триметил-, этил-, пропил-, хлор-, нитро-, α-фенилэтил-, ди-α-фенилэтил, три-α-фенилэтил-, октил-, *трет*-бутилфенолы, тимолы карвакролы) в инертном р-рителе (толуол, $CH_3COC_2H_5$, *о*-дихлорбензол) при относительно низкой т-ре (при т-ре 100—150° происходит диссоциация I). Время р-ции от нескольких минут до нескольких часов. Обычно употребляют избыток полиизоцианата. I, загрязненный небольшим кол-вом димерного продукта р-ции и исходными в-вами, отделяют фильтрованием или упариванием, а затем очищают перекристаллизацией или экстракцией. 23,6 *г* 4,4'-дифенилдиизоцианата и 19,83 *г* α-фенилэтилфенола в 390 *г* толуола оставляют на несколько часов, затем отгоняют р-ритель. Остаток — маслянистое в-во ф-лы *n*-$OCNC_6H_4C_6H_4NHCOOC_6H_4CH(CH_3)C_6H_5$, кристаллизующееся при стоянии; т. пл. 81—86°. Аналогично получены продукты присоединения α-фенилэтилфенола к 2,4-толилен-, 1,5-нафталин- и гексаметилендиизоцианату. И. Шалавина

8941 П. Получение цианида триарилфосфинникеля. **Т а н а к а, Я м а м о т о, С а т о** (トリアリルフオスフインニッケル青化物の製造法. 田中萬三, 山本一美, 佐藤一俊) [三井化學工業株式會社, Мицуи кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 2177, 23.04.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 21, 14804 d (англ.)

10 ч. $[(C_6H_5)_3P_2]\cdot Ni(CO)_2$ в 100 ч. C_6H_6 обрабатывают при 80° C_2N_2, продукт охлаждают, отфильтровывают 3,1 ч. $(C_6H_5)_3P[Ni(CN)_2]_3$. Аналогично получают $(n\text{-}CH_3C_6H_4)_3P[Ni(CN)_2]_3$. K. Kitsuta

8942 П. Соли ди- и трибензилолова с органическими кислотами. **С и с и д о, К и н у г а в а** (有機酸トリベンヂル錫或は有機酸ヂベンヂル錫の製造法. 穴戸圭一, 衣川二郎) [吉富製藥株式會社, Йоситоми сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 6428, 9.10.54 [Chem.i Abstrs, 1956, 50, № 11, 7856g (англ.)]

10 ч. $(C_6H_5CH_2)_3SnCl$ в 20 ч. C_6H_6 кипятят с вычисленным кол-вом CH_3COONa, горячий р-р отфильтровывают. При охлаждении фильтрата выпадает 8 ч $(C_6H_5CH_2)_3SnOOCCH_3$, т. пл. 117—118 (из бзл.). Аналогично получены соли общей ф-лы $(C_6H_5CH_2)_3SnOR$ (приведены значения R и т-ры плавления): лауроил, 90—91°; стеароил, 99—100°, рицинолеил, масло; бензоил, 98—100°. Аналогично получены в-ва общей ф-лы $(C_6H_5CH_2)_2Sn(OR)_2$ (приведены значения R и т-ры плавления): лауроил, 88—92; стеароил, 99—100°, рицинолеил, масло, а также соль ф-лы $(C_6H_5CH_2)_3SnO_2CCH{=}CHCOOCH_3$, т. пл. 114—117°. Продукты являются хорошими пластификаторами для поливинилхлорида. K. Kitsuta

8943 П. 1,5-Диоксинафталинкетоалкановые кислоты. **Б е р т н е р** (1,5-dihydroxynaphthalene keto alkanoic acids. B u r t h e r R o b e r t R.) [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2752390, 26.06.56

Соединения ф-лы I (A — алкилен нормального или разветвленного строения с 2—5 атомами C), являющиеся антисептиками, антиоксидантами, лекарственными в-вами, инсектицидами, а также промежуточными в-вами в синтезе стероидов, красителей и фармацевтич. препаратов, получают р-цией 1,5-диалкоксинафталина с ангидридом двуосновной к-ты (янтарной, глутаровой, адипиновой, пимелиновой, пробковой, пировиноградной, этилянтарной, метиладипиновой и др.) или с карбалкоксиалканоилгалогенидом в присутствии катализатора ($AlCl_3$, $FeCl_3$, $SnCl_4$, BF_3, $ZnCl_2$, HF) в среде р-рителя ($C_6H_5NO_2$, CS_2, $C_2H_2Cl_4$, C_6H_5Cl и др.). После удаления р-рителя продукт конденсации растворяют в щелочи, при подкислении этого р-ра выделяют относительно чистые I. К охлажденной до 5° суспензии 188 ч. 1,5-диметоксинафталина и 100 ч. янтарного ангидрида в 1600 ч. абс. $C_2H_2Cl_4$ прибавляют 267 ч. безводн. $AlCl_3$. Смесь перемешивают 1 час при 0—5° и 48 час. при ~ 20°. Смесь выливают на 2000 ч. льда с 400 ч. конц. HCl. Р-ритель отгоняют с паром. Отфильтровывают β-(1,5-диметокси-4-нафтоил)-пропионовую к-ту (II). Растертую II растворяют в 5000 ч. кипящей воды, содержащей 120 ч. NaOH. Горячий р-р фильтруют, фильтрат подкисляют. Осадок очищ. II фильтруют, про-

мывают водой и высушивают при 65°; т. пл. 171—172° (из *изо*-C_3H_7OH). К смеси 10 ч. измельченной II и 100 ч. $C_2H_2Cl_4$ при перемешивании добавляют 20 ч. безводн. $AlCl_3$. Т-ра поднимается до ~ 45°. Перемешиваемую смесь нагревают 20 мин. при 60°, выливают на смесь льда с 24 ч. конц. HCl. Р-ритель отгоняют с паром, остаток охлаждают, осадок фильтруют, моют водой, высушивают и кристаллизуют из 15%-ного спирта в присутствии активированного угля. Получают β-(1,5-диокси-4-нафтоил)-пропионовую к-ту, т. пл. 168—169°, после перекристаллизации из 50%-ной CH_3COOH, т. пл. 176°. Аналогично конденсацией 32 ч. адипинового ангидрида с 47 ч. 1,5-диметоксинафталина в 400 ч. $C_2H_2Cl_4$ в присутствии 67 ч. $AlCl_3$ получена ω-(1,5-диметокси-4-нафтоил)-валериановая к-та, а из нее — ω-(1,5-диокси-4-нафтоил)-валериановая к-та. К суспензии 122 ч. 1,5-диацетоксинафталина, полученного действием $(CH_3CO)_2O$ на 1,5-диоксинафталин в C_5H_5N, и 55 ч. янтарного ангидрида в 600 ч. $C_6H_5NO_2$ при 3—5° и перемешивании прибавляют 147 ч. $AlCl_3$, после чего перемешивание при т-ре < 5° продолжают 2 часа. Смесь оставляют на ~ 16 час. при т-ре ~ 20°, а затем разлагают льдом с HCl. Р-ритель отгоняют с паром, остаток охлаждают, продукт отфильтровывают, растворяют в 5%-ном р-ре Na_2CO_3, обрабатывают активированным углем и фильтруют, фильтрат охлаждают и подкисляют. Осадок растворяют в смеси 180 ч. спирта и 150 ч. конц. HCl, кипятят 20 мин. и разбавляют 1500 ч. воды. При охлаждении выпадает β-(1,5-диокси-2-нафтоил)-пропионовая к-та. И. Шалавина

8944 П. **β-Сульфирование антрахинона, содержащего ртуть. Блум** (β-sulfonation of anthraqumone containing mercury. Bloom Albert) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2742484, 17.04.56

Антрахинон (I) или антрахинон-1-сульфокислота (II), содержащие 0,005—0,5% Hg, образовавшиеся при сульфировании I для получения II в присутствии Hg, сульфируются в β-положение при нагревании с олеумом (III) в присутствии галоидоводородов (HCl, HBr) или NaCl, взятых в кол-ве больше необходимого для превращения всей Hg в ее галогениды. При обработке галоидоводородом каталитич. действие Hg, направляющей вступление сульфогрупп в α-положения, подавляется. Смесь 300 *г* 20%-ного III, 240 *г* регенерированного I, содержащего > 0,005% Hg, и 3 *г* NaCl нагревают 2 часа при 135°, прибавляют 66 *г* 60%-ного III и нагревают 1 час при 150°, охлаждают и выливают в 1,5 *л* холодной воды, нагревают до кипения и отфильтровывают непрореагировавший I; к фильтрату прибавляют NaCl, отфильтровывают и промывают небольшим кол-вом р-ра NaCl антрахинон-2-сульфокислоту, выход 75%, т-ра плавления полученного из нее хлорантрахинона 207°. К смеси 4 *г* NaCl и 380 *г* 50%-ного III прибавляют при 60—90° 162 *г* I, содержащего > 0,005% Hg и 40 *г* безводн. Na_2SO_4, нагревают 5 час. при 150°, разбавляют водой до 30° Bé, прибавляют 200 *мл* насыщ. р-ра NaCl, охлаждают и фильтруют, из фильтрата выделяют антрахинон-2,7-дисульфокислоту; пасту осадка суспендируют в 800 *мл* р-ра NaCl (6°, Bé) и отфильтровывают Na-соль антрахинон-2,6-дисульфокислоты, выход 43%. В смесь 300 *г* 40%-ного III и 3 *г* NaCl прибавляют 200 *г* K-соли II, содержащей > 0,005% Hg, нагревают при 100°, по окончании р-ции нейтрализуют мелом, отфильтровывают гипс и выделяют антрахинон-1,7-дисульфокислоту. β-Замещ. антрахинонсульфокислоты являются полупродуктами для произ-ва красителей. В. Уфимцев

8945 П. **1-Ацил-2,2-диметилэтиленимины и их пиролиз. Фанта** (1-acyl-2,2-dimethylethylenimines and their pyrolysis. Fanta Paul E.). Пат. США 2766232 9.10.56

1-Ацил-2,2-диметилэтиленимины ф-лы $(CH_3)_2CCH_2N$-COR (I), где R — CH_3, C_2H_5, разветвленные или нормальные C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11} и C_6H_{13}, получают ацилированием 2,2-диметилэтиленимина (II) кетеном или RCOCl. Пиролизом в течение нескольких минут при 150—250° (лучше 180—220°) изомеризуют I в N-ацилпроизводные металлиламина ф-лы $CH_2=C(CH_3)CH_2$-NHCOR (III). О полноте изомеризации судят по увеличению показателя преломления реакционной массы или, если изомеризацию проводят при кипячении, по повышению т-ры кипения. III используют для сополимеризации с винилацетоном и стиролом. Щел. гидролизом III получают металлиламин, являющийся промежуточным в-вом, напр. для синтеза лекарственных в-в. Ток кетена пропускают через охлаждаемый смесью твердый CO_2 и ацетона сосуд, в который помещено 142 г. II, до увеличения веса на 82 ч. Перегонкой реакционной массы получают I, где R — CH_3 (**Ia**), т. кип. 61—62,5°/22 *мм*; $n^{25}D$ 1,4324. I кипятят несколько минут; начальная т-ра бани, при которой сильно кипит Ia, ~ 180°, по окончании изомеризации в-во кипит при т-ре ~ 228°. Перегонкой получают III, где R — CH_3 (**IIIa**); т. кип. 113/9 *мм*; $n^{25}D$ 1,4590; выход ~ 100%. Р-р 46,2 ч. C_2H_5COCl в 10 ч. петр. эфира в течение ~ 45 мин. прибавляют при 5—20° к перемешиваемому р-ру 35,5 ч. II и 55,5 ч. $(C_2H_5)_3N$ в 130 ч. петр. эфира. Постепенно добавляют 65 ч. петр. эфира. Смесь фильтруют, из фильтрата нагреванием при 60° и 20 *мм* удаляют р-ритель. Остаток перегоняют. Получают I, где R — C_2H_5 (т. кип. 74—78°/20 *мм*, $n^{25}D$ 1,4350), который кипятят 5 мин., при этом т-ра кипения возрастает от 178° до 237°. Получают III, где R — C_2H_5; $n^{25}D$ 1,4670. Аналогично из II и C_3H_7COCl получают I, где R — C_3H_7, который при пиролизе (кипячение 5 мин.) дает III, где R — C_3H_7. Ацилирование II и изомеризацию образующегося I можно проводить в одну стадию, напр., 35,5 ч. II нагревают в автоклаве 30 мин. с 55 ч. изопропенилацетата при 200—210°; образующийся при этом **Ia** сразу изомеризуется в **IIIa**, который выделяют перегонкой в вакууме. Смесь 113 ч. **IIIa** и 60 ч. воды 30 мин. добавляют к кипящему р-ру 60 ч. NaOH в 60 ч. воды и 67 ч. диэтиленгликоля, при этом непрерывно ведут отгонку с короткой колонной до тех пор, пока не отберется ~150 ч. дистиллята, в котором растворяют 30 ч. NaOH. Органич. слой отделяют, сушат над NaOH и перегоняют. Получают металлиламин, т. кип. 77—82°; $n^{25}D$ 1,4286. Аналогично можно проводить гидролиз всех полученных III. И. Шалавина

8946 П. **Получение соединений ряда пиридина. Реппе, Паседах, Зефельдер** (Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Pyridinreihe. Reppe Walter, Pasedach Heinrich, Seefelder Matthias) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 952634, 22.11.56

Усовершенствование способа, предложенного в пат. ФРГ 944250 (РЖХим, 1957, 42395) для получения соединений ряда пиридина (I, пиридин) из производных глутарового альдегида, состоит в том, что $HCO(CH_2)_3$-$CH=NOH$ или $HON=CH(CH_2)_3CH=NOH$ (II) (в некоторых случаях под давлением) возможно быстрее нагревают до т-ры > 90° с избытком сильной к-ты HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, или сульфокислоты). Выходы соединений ряда I, получаемых этим способом, ⩾ 50—70%. 100 ч. кристаллич. II прибавляют 2 часа к кипящему р-ру 150 ч. конц. HCl в 450 ч. воды. Затем реакционную массу подщелачивают, I отгоняют с паром и выделяют из дистиллята. Получают 35 ч. I (выход 56%). При растворении такого же кол-ва II в указанном кол-ве HCl и кипячении смеси 2 часа выход I 12,5 ч. (21%). Р-р 118 ч. $HOCCH_2CH(CH_3)CH_2CH=NOH$ (получен растворением 142 ч. 2-этокси-4-метил-3,4-дигидро-1,2-пирана в смеси 25 ч. конц. HCl и 500 ч. воды и прибавлением 70 ч. NH_2OH HCl) 2 часа пропускают через змеевик,

нагреваемый парами ксилола. Выход γ-пиколина 58 ч. (62%). Р-р 130 ч. II в 500 ч. 18%-ной HCl 4 часа пропускают под давлением через трубку, нагреваемую парами ксилола. Выделяют 44 ч. чистого I (выход 56%).

Л. Антик

8947 П. Получение производных 3-метил-3,4-дигидроизохинолина. **К а м э я** (3. メチル.3,4.ヂヒドロイソヒノリン誘導體の製造. 法龍谷哲治) [田邊製薬株式會社, Танабэ сэияку кабусики кайся]. Японск. пат. 4279, 15.07.54

Производные 3-метил-3,4-дигидроизохинолина получают конденсацией эфиров аллилфенолов с альдоксимами в присутствии $POCl_3$ (I). К смеси 1,6 *г* сафрола (II) и 1,2 *г* α-бензальдоксима (III) при охлаждении добавляют 10 *мл* I. затем нагревают 3 часа при 120—130°, разлагают льдом, масло извлекают эфиром, промывают водой, высушивают и после отгонки эфира кристаллизуют из разб. спирта; получают 0,4 *г* 1-фенил-3-метил-6,7-метилендиокси - 3,4 - дигидроизохинолина, т. пл. 102°. В тех же условиях из 3,5 *г* метилэвгенола (IV), 2,5 *г* III и 10 *мл* I получают 1 *г* 1-фенил-3-метил-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолина, пикрат, т. пл 190—191° (из сп.). Из 3,2 *г* II, 1,6 *г* пиперональдоксима и 10 *мл* I получают 0,8 *г* 1-(3′,4 -метилендиоксифенил)-3-метил-6,7-метилендиокси - 3,4 - дигидроизохинолина, т. пл. 124° (из разб. CH_3OH). Нагревают 1,6 *г* II, 4,5 *г* анисальдоксима и 10 *мл* I, после охлаждения выделяется кристаллич. 1-(4′-метоксифенил)-3-метил-6,7-метилендиокси-3,4-дигидроизохинолин, т. пл. 114—116° (из разб. CH_3OH). Из 1,8 *г* IV, 1,8 *г* анисальдоксима и 10 *мл* I получают 1,1 *г* 1-(4′-метоксифенил)-3-метил-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолина, т. пл. 104—105°. К смеси 3,2 *г* II, 1,2 *г* $CH_3CH{=}NOH$ и 5 *мл* C_6H_6 добавляют 10 *мл* I, нагревают на водяной бане, разлагают льдом, извлекают эфиром, выделяют 0,5 *г* 1,3-диметил-6,7-метилендиокси-3,4-дигидроизохинолина, пикрат, т. пл. 164—165° (из сп.). Нагревают смесь 3,5 *г* IV, 1 *г* $CH_3CH{=}{=}NOH$, 5 *мл* C_6H_6 и 10 *мл* I, получают 1 *г* 1,3-диметил-6,7-диметокси-3,4-дигидроизохинолина, пикрат, т. пл. 178—179°.

В. Каратаев

8948 П. Четвертичные аммониевые соединения, содержащие метилольные группы. **Б е н в и л л, Л а с к и н** (Methylolated quaternary ammonium compounds. B e n n e w i l l e P e t e r L. de, L u s k i n L e o S.) [Rohm & Haas Co.]. Пат. США 2719156, 27.09.55 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 18, 13100—13101b (англ.)]

Соединения общей ф-лы 2,4,6-$RCH_2NH(R\,NH)(XR^4R^2R^3NCH_2)Y$, (Y — кольцо *симм*-триазина, R — H или низший алкил, R′ — H или $ROCH_2$-группа, R^2 и R^3 — алкилы или насыщ. 2-валентная алифатич. цепь, образующая с атомом N 5- или 6-членные гетероциклы, R^4 — алкил, алкенил, или аралкил, X — анион, R^4X может быть пропиобетаиновым радикалом) являются эффективными противостатич. агентами для синтетич. волокон и тканей. 55,4 ч. $(CH_3)_2NCH_2CN$, 50,4 ч. $H_2NC(=NH)NHCONH_2$ и 80 ч. *изо*-C_3H_7OH кипятят с обратным холодильником и в течение 45 мин. добавляют 32,3 ч. метилата холина (47% в CH_3OH) и 43,7 ч. *изо*-C_3H_7OH, смесь кипятят 5 час. и по охлаждении получают 77 ч. диметиламиноацетогуанамина (I), т. пл. 235—238° (из воды). При кипячении с обратным холодильником в течение ~ 12 час. 29,6 ч. I, 22,3 ч. $C_6H_5CH_2Cl$, 680 ч. CH_3OH, охлаждением и фильтрацией выделяют с 75%-ным выходом хлористый диметилбензилацетогуанаминаммоний (II), т. пл. 251—253°, не растворимый в воде, но растворимый в разб. к-те. 44 ч. II и 38 ч. 37%-ного HCHO, к которому добавлен 10%-ный р-р Na_2CO_3 до pH 9,3, нагревают 10 мин. при 80°, упариванием р-ра в вакууме при 45° получают продукт, который может быть использован, как ингибитор коррозии в кислых р-рах. Замена воды на ROH, в качестве р-рителя для HCHO, дает соответствующие алкоксиметилпроизводные. Замена $C_3H_5CH_2Cl$ в р-ции I с другими соединениями приводит к образованию соответствующих четвертичных аммониевых производных (указаны: исходное в-во, т-ра плавления, выход в вес. ч., считая на вес. ч. I) *н*-$C_{12}H_{25}Cl$ 249°, 84 из 40; *n*-$C_{12}H_{25}Br$, 243—245°, 42,2 из 16,8; метилдодецилбензилхлорид, 204—209°, —; *н*-$C_{18}H_{37}Br$, 242—244°, 33 из 16,8; β-пропиолактон, 218—222° (разл.). При использовании морфолина для получения морфолинацетонитрила, т. пл. 59,0—61,5° (из сп.), в вышеуказанной р-ции вместо метилата холина употребляют KOH.

Л. Антик

8949 П. Способ N-алкилирования соединений, свободных от реакционноспособных метиленовых групп и содержащих гетероциклические NH-группы, связанные с CO-группой непосредственно или через систему сопряженных двойных связей. **К о н ц** (Verfahren zur N-Alkylierung von Verbindungen, welche frei von reaktionsfähigen Methylengruppen sind und NH-Gruppen in heterocyclischer Gruppierung enthalten, die mit einer CO-Gruppe direkt oder durch ein System konjugierter Doppelbindungen verbunden sind. K o n z W i l h e l m) [C. H. Boehringer Sohn.]. Пат. ФРГ 944312, 14.06.56

Указанные соединения (производные мочевой к-ты, ксантина, гипоксантина, хиназолина) нагревают при повышенной т-ре, предпочтительно > 100°, с капролактим-O-алкиловыми эфирами, в частности, метиловым или этиловым. Р-цию можно проводить в нейтр. среде, избегая тем самым побочных гидролитич. р-ций в случае соединений, чувствительных к щелочам, напр. пуриновых. Продукт р-ции выпадает при охлаждении реакционной смеси; избыточный эфир и образовавшийся капролактам могут быть отогнаны под вакуумом. Так, 8,4 ч. мочевой к-ты нагревают 18 час. при 150—155° с 100 ч. капролактим-O-метилового эфира. При охлаждении реакционная смесь застывает в кристаллич. массу, которую отсасывают и перекристаллизовывают из спирта. Из маточного р-ра после отгонки капролактимового эфира и капролактама можно выделить еще небольшое кол-во тетраметилмочевой к-ты. Выход 66% (теор.), т. пл. 222°. Аналогично получены 1,3,7-триметилксантин, т. пл. 235°, 3-этил-1,7-диметилксантин, т. пл. 129—130°, 1,7-диметилгипоксантин, т. пл. 243°, 1,7-диэтилгипоксантин, т. пл. 142—144°, и 1,3-диметил-2,4-дикетотетрагидрохиназолин, т. пл. 152—153°.

Я. Кантор

8950 П. Получение бензимидазол-2-альдегидов и их диацеталей. **Ш п е н и г, Х е н з е л ь** (Verfahren zur Herstellung von Benzimidazol-2-aldehyden oder deren Diacetalen. S p ä n i g H e r m a n n, H e n s e l H a n s R u p r e c h t) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 942327, 3.05.56

о-Фенилендиамин, его производные, имеющие заместители в ядре и производные с N-замещ. H-атомом, напр. 4-хлор-, 4-метокси- и 4-нитрофенилендиамины-1,2 или N-бензил-*о*-фенилендиамин, обрабатывают (предпочтительно в закрытом сосуде) диацеталями эфиров глиоксиловой к-ты (I — к-та) при повышенной т-ре (120—180°), в присутствии алкоголята щел. металла, $NaNH_2$ или триметиламина и предпочтительно в присутствии инертного органич. р-рителя (спирты, углеводороды, тетрагидрофуран), с последующим расщеплением диацеталей, 280 ч. диэтилацеталя этилового эфира I и 164 ч. *о*-фенилендиамина вносят в 1100 ч. 4%-ного спирт. р-ра C_2H_5ONa, отгоняют спирт, остаток нагревают 1—2 часа до 150°, затвердевшую реакционную смесь кипятят с разб. C_2H_5OH и осаждают водой с хорошим выходом диацеталь бензимидазол-2-альдегида, бесцветные листочки, т. пл. 173°. Кипячением 10 ч. диацеталя со 100 ч. 10%-ной CH_3COOH получают с выходом 100% светло-желтый бензимидазол-2-альдегид, т. пл. 214° (разл.). Аналогично из дибутилацеталя

бутилового эфира I и 4-хлорфенилендиамина-1,2 получены 6-хлорбензимидазол-2-альдегиддибутилацеталь и 6-хлорбензимидазол-2-альдегид — светло-желтый порошок с т. пл. 229—230° (разл.). Получаемые бензимидазол-2-альдегиды и их диацетали являются полупродуктами в произ-ве фармацевтич. препаратов и красителей. Я. Кантор

8951 П. **Получение производных тиотиазолона. Мацукава, Ивадзу** (チオーチアゾロン誘導體の製法. 松川泰三, 岩津岳夫) [武田藥品工業株式會社造, Такэда якухин коге кабусики кайся]. Японск. пат. 2634, 14.05.54

N-(2′-алкил)-4′- аминопиримидил-5′-метил)-4-метил-5-(β-оксиэтил)-тиотиазолоны-2 общей ф-лы $H_2NC{=}NC(R){=}NCH{=}CCH_2NCSSC(CH_2CH_2OH){=}C(CH_3)$ получают конденсацией N-(2-алкил-4-аминопиримидил-5-метил)-дитиокарбаминовых к-т или их солей общей ф-лы $H_2NC{=}NC(R){=}NCH{=}CCH_2NHSSM$ с α-галоидбутиролактонами общей ф-лы $CH_2CH_2OCOC(COCH_3)X$ (R — алкил; M — H, металл или NH_4; H — галоид), 10 ч. Na-соли N-(2-метил-4-аминопиримидил 5-метил)-дитиокарбаминовой к-ты растворяют в 100 ч. 50%-ного C_2H_5OH, при охлаждении водой приливают по каплям 7 ч. α-ацето-α-хлорбутиролактона; р-ция идет с выделением тепла. Через ~16 час. выделяются кристаллы, которые растворяют прибавлением 30 ч. 30%-ной HCl и нагревают ~1 час. при т-ре ~100°, причем происходит выделение CO_2; удаляют в вакууме C_2H_5OH и подщелачиванием NaOH выделяют кристаллы, которые отфильтровывают и промывают водой, получают 5 ч. N-(2′метил-4′-аминопиримидил-5′-метил)-4-метил-5-(β-оксиэтил)-тиотиазолона-2, т. пл. 239° (из разб. сп.). 10 ч. NH_4-соли N-(2-этил-4-аминопиримидил-5-метил)-дитиокарбаминовой к-ты растворяют 100 ч. 50%-ного CH_3OH и при охлаждении и перемешивании приливают по каплям 7 ч. α-ацето-α-хлорбутиролактона, по окончании р-ции приливают 30 ч. 30%-ной HCl, нагревают ~1 час. при т-ре ~100° (выделяется CO_2), удаляют CH_3OH в вакууме, подщелачивают р-ром NaOH, фильтруют и промывают водой, получают 5 ч. N-(2′-этил-4′-аминопиримидил-5′-метил)-4-метил - 5-(β-оксиэтил)-тиотиазолона-2, т пл. 233° (из разб. сп.). В. Уфимцев

8952 П. **Ацилирование гетероциклических аминов с помощью фениловых эфиров. Такатори** (フエニルエステルに依る鎔融アチル化法. 高取吉太郎), Японск. пат. 6133, 25.09.54

Изучалось ацилирующее действие $C_6H_5COOC_6H_5$ (I) и фениловых эфиров замещ. бензойных к-т по отношению к гетероциклич. аминам, содержащим NH_2-группу в α-положении к кольцевому атому N. При сплавлении реагентов или при нагревании в течение нескольких часов до 150—250° в присутствии р-рителей (ксилол, 1,2,4-$Cl_3C_6H_3$, α-метилнафталин, тетралин, декалин) р-ция идет с образованием монобензоильных производных. 10 *г* 2-аминотиазола (II) нагревают 3 часа при 200—220° с 20 *г* $C_6H_5COOCH_2C_6H_5$, приливают 120 *мл* спирта, обесцвечивают углем, горячий р-р фильтруют. После охлаждения отфильтровывают 13,2 *г* 2-бензоиламинотиазола, выход 65%, т. пл. 153° (из сп.). 11,4 *г* 2-амино-4-метилтиазола и 20 *г* I нагревают 2 часа при 180—200°, получают 14,5 *г* 2-бензоиламино-4-метилтиазола, выход 53%, т. пл. 151° (из сп.). 47 *г* 2-аминопиридина, 10 *г* I и 10 *г* α-метилнафталина нагревают 1,5 часа при 180—200°, летучие в-ва отгоняют в вакууме, остаток кристаллизуют из лигроина, получают 44 *г* 2-бензоиламинопиридина, выход 44%, т. пл. 82—83°. 48 *г* 2-аминопиримидина, 10 *г* I и 15 *г* тетралина нагревают 1,5 часа при 180—200°, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток кристаллизуют из спирта или из C_6H_6, получают 22 *г* 2-бензоиламинопиримидина, выход 26%, т. пл. 142°. 7,2 *г* 2-аминохинолина, 10 *г* I и 15 *г* 1,2,4-$Cl_3C_6H_3$ нагревают 2 часа при 180—200°, получают 10 *г* 2-бензоиламинохинолина, выход 80%, т. пл. 125° (из лигроина). 8,2 *г* 2-амино-6-метилбензтиазола, 10 *г* I и 15 *г* декалина нагревают 3 часа при 180—200°, получают 12,2 *г* 2-бензоиламино-6-метилбензтиазола, выход 91%, т. пл. 212° (из сп.). 10 *г* II, 23,3 *г* *n*-$ClC_6H_4COOC_6H_5$ и 30 *мл* ксилола нагревают 2 часа, выделяют 21,5 *г* 2-(*n*-хлорбензоиламино)-тиазола, выход 90%, т. пл. 212° (из сп.). 10 *г* II и 21,2 *г* *n*-$CH_3C_6H_4COOC_6H_5$ нагревают 1,5 часа при 180—200°, получают 17,5 *г* (2-*n*-метилбензоиламино)-тиазола, выход 84%, т. пл. 206° (из сп.). 10 *г* II и 22,6 *г* 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3COOC_6H_5$ нагревают 1,5 часа при 180—200°, получают 15,3 *г* 2-(3′,4′-диметилбензоиламино)-тиазола, выход 66%, т. пл. 190° (из сп.). 10 *г* II, 24,3 *г* *n*-$O_2NC_6H_4COOC_6H_5$ и 40 *г* тетралина нагревают 1,5 часа при 180—200°, получают 21,7 *г* 2-(*n*-нитробензоиламино)-тиазола, выход 87%, т. пл. 280° (из лед. CH_3COOH). В. Каратаев

8953 П. **Очистка 2-меркаптобензтиазола. Уэйкер, Ибел** (Verfahren zur Entfernung von Verunreinigungen aus rohem 2-Mercaptobenzthiazol. Weyker Robert George, Ebel Robert Henry) [American Cyanamid Co.]. Пат. ФРГ 942394, 3.05.56

Неочищенный 2-меркаптобензтиазол (I) обрабатывают сначала противотоком водяным паром при ~170—240°, потом (предпочтительно при 80—90°) достаточным для растворения всего I кол-вом 50%-ного водн. NaOH (0,01—0,1%-ный избыток NaOH), разбавляют р-р до ~5—15%-ной конц-ии Na-производного I при ~45°, отделяют осадок, фильтрат обрабатывают селективным окислителем, окисляющим и осаждающим растворенные примеси, не затрагивая I, который после отделения примесей, выделяют из р-ра минер. к-той. В качестве окислителей пригодны NH_4-щел. и щел.-зем. соли надкислот, в частности $H_2S_2O_8$, $HClO_4$, $H_2C_2O_6$, HBO_3, $HMnO_4$, CH_3COOOH и C_6H_5COOOH, перекиси, в частности H_2O_2, K_2O_4, BaO_2, CaO_2 и перекись бензоила, и хлориты и гипохлориты щел. и щел.-зем. металлов, в частности Na, K, Ca и Mg; в случае применения перекисей, хлоритов и гипохлоритов рекомендуются добавки в-в, связывающих NaOH, в частности $NaHCO_3$. во избежание обратного перехода в р-р части осажденных примесей. 4350 ч. неочищ. плава I обрабатывают противотоком водяным паром при 210°, обработанный плав, содержащий 3850 ч. I, растворяют в 8000 ч. воды, содержащей 2050 ч. 50%-ного NaOH, и нагревают при 85° и перемешивании до перехода всех твердых в-в в р-р, который разбавляют при 42° водой до 86030 ч. К 1500 ч. полученного разб. р-ра добавляют при 45° избыток разб. H_2SO_4, отфильтровывают образовавшийся шлам, промывают его теплой водой и высушивают; выход 71,7 ч. желто-бурого 95,4%-ного I, т. пл. 172,2—177,8°. Потребное кол-во окислителя [2%-ного $(NH_4)_2S_2O_8$] определяют в пробе разб. р-ра Na-производного I с помощью Hg_2Cl_2/Pt-электрода, связанного с измерителем pH. По мере добавления окислителя первоначальный потенциал 528 *мв* медленно снижается до ~400, потом резко до 270 *мв*; при дальнейших добавках окислителя потенциал почти не меняется. По спец. таблице находят потребное для окисления всего р-ра Na-производного I кол-во 2%-ного $(NH_4)_2S_2O_8$; оно равно 310 ч. К 1500 ч. разб. р-ра Na-производного I добавляют при 45° и перемешивании 5,4 ч. $(NH_4)_2S_2O_8$, отделяют 7,3 ч. образовавшегося шлама, подкисляют фильтрат, отделяют осадок, промывают его и высушивают; выход 65,1 ч. светло-кремового 99,3%-ного I, т. пл. 179,8—182,6°. Приведено еще 7 аналогичных примеров. Применяется в качестве ускорителя вулканизации каучука. Я. Кантор

См. также: Метилпентадиен, синтез 7835. Кремнийорганич. соединения 8025—8033. Толуол, алкилирование 7887. Ксилол, расщепление 7888. Пентафторбензол, синтез 8047. Фенол, метилирование 7893. Ароматич. амины, алкилирование 7915, 7917. *м*-Анизидин, синтез 7918.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

8954. О синтетических красителях. Открытие. Производство. Применение. Стауффер (Das Wunder der synthetischen Farben. Entdeckung — Herstellung — Anwendung. Stouffer Lloyd), Prakt. Chem., 1957, 8, № 4, 114, 116—118; Universum, 1957, 12, N 9, 278—279 (нем.)

Популярная статья. Н. М.

8955. О связи между красителями и поверхностно-активными веществами. Араки (染料と界面活性剤の關連性について. 荒木鶴雄), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1957, 8, № 2, 22—25 (японск.)

Обзор.

8956. Красители и способы крашения. Дорсет (Dyes and dyeing processes. Dorset B. C. M.), Text. Manufacturer, 1957, 83, № 990, 300—304 (англ.)

Обзор современных технич. открытий в области красителей и способов крашения, в том числе спец. методы получения нерастворимых азокрасителей на целлюлозных волокнах и улучшенный Cu-ионный метод крашения орлона и других синтетич. волокон. Синие светопрочные дисперсные красители для ацетатного шелка и найлона. Зеленые нерастворимые красители для холодного крашения хлопковых волокон. Применение холодных красителей для печати. Крашение и печать полиакрилонитрильных волокон. Улучшение прочности к воде субстантивных красителей. Ровное крашение найлоновых изделий с неравномерной вытяжкой нити. Крашение в цвет хаки для военных маскировочных целей. В. Уфимцев

8957. Новые красители. Тенфельт (Nyare färgämnen. Tenfält Erik), Text. och konfekt., 1955, 12, № 9, 18—21 (шведск.)

Обзор выпущенных в последнее время нейтрально-красящих металлокомплексных красителей, кубовых и пигментных красителей, продуктов для холодного крашения и спец. красителей для синтетич. волокон. В. Уфимцев

8958. Влияние пространственных факторов на свойства красителей, содержащих ядро бифенила. VII. Исследование азокрасителей — производных дифеновой, бифенил-2-карбоновой и флуоренон-4-карбоновой кислот. Красовицкий Б. М., Серова Т. А., Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1956, 76, 149—155

Синтезированы дисазокрасители диазотированием *п*-аминоанилидов 7-аминофлуоренон-4-карбоновой (I), 4-аминодифеновой (II) и 4-аминодифенил-2′-карбоновой (III) к-т и последующим сочетанием их с Аш-кислотой. Определены субстантивность и максимумы поглощения в воде полученных дисазокрасителей и аналогичного моноазокрасителя из *п*-аминоанилида дифеновой к-ты (IV), а именно: I, 30%, 546 *мμ*; II, 14%, 536 *мμ*; III, 16%, 540 *мμ*; IV, 10%, 530 *мμ*. Все исследованные красители — производные дифенила — менее субстантивны, чем имеющий более планарное строение краситель из I. Смесь 7 *г* 7-нитрофлуоренон-4-карбоновой к-ты (V) и 5 *мл* $SOCl_2$ кипятят 1 час до полного растворения, при охлаждении выпадает хлорангидрид V, выход 83%, т. пл. 205—207°. Смесь 6,2 *г* хлорангидрида V, 3,5 *г* *п*-нитроанилина (VI) и 80 *мл* C_6H_6 кипятят до прекращения выделения HCl, отфильтровывают и промывают горячей водой, подкисленной HCl (к-той), *п*-нитроанилид V, выход 99%, т. пл. 306—308°. Аналогично из 4,3 *г* хлорангидрида VII (VII — 4-нитродифеновая к-та) и 4 *г* VI получают *п*-нитроанилид VII, выход 90%, т. пл. 215°; из 3,9 *г* хлорангидрида VIII (VIII — 4-нитродифенил-2′-карбоновая к-та) и 2,5 *г* VI — *п*-нитроанилид VIII, выход 54%, т. пл. 250—251°. Кипятят смесь 8 *г* *п*-нитроанилида V и 100 *мл* спирта, приливают 100 *мл* воды и медленно при кипении прибавляют 30 *г* $Na_2S_2O_4$, кипятят 30 мин., фильтруют отгоняют спирт, фильтруют, по охлаждении выпадает I, выход 80%, т. пл. > 360°. Аналогично из *п*-нитроанилида VII получают II, выход 19%, т. пл. 165—168°; из *п*-нитроанилида VIII — III, выход 17%, т. пл. 98—102°. К суспензии 70 *г* *п*-нитрофенилантидиазотата в 250 *мл* толуола осторожно прибавляют р-р 30 *мл* CH_3COCl в 30 *мл* $C_6H_5CH_3$ и подогревают 90 мин., взбалтывают с водой, фильтруют, из фильтрата отгоняют толуол и выпавший маслянистый осадок после стояния центрифугируют, а затем отжимают между листами фильтровальной бумаги, очищают животным углем в спирт. р-ре и 5-кратной кристаллизацией из спирта выделяют 4-нитро-2′-метилдифенил (IX), выход 5,5%, т. пл. 103—104°. 13 *г* IX вносят в кипящий р-р 30 *г* $KMnO_4$ в 200 *мл* воды и кипятят 6 час., избыток $KMnO_4$ разрушают спиртом, фильтруют и подкислением фильтрата выделяют VIII, выход 30%, т. пл. 222—225° (из разб. сп.). Смесь 3,8 *г* VIII и 5 *мл* $SOCl_2$ кипятят 30 мин., после испарения $SOCl_2$ кристаллизуется хлорангидрид VIII, выход 95%, т. пл. 94—96°. Часть VI см. РЖХим, 1957, 75404. В. Уфимцев

8959. Зеленые азокрасители. Ямагути, Обаяси (ナフトール染料の綠. 山口由美, 大林謙朗), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ Synth. Chem. Japan, 1954, 12, № 6, 206—210 (японск.)

8960. Трифенилметановые красители. I. Конденсация N-монометилкумидина с формальдегидом, кетоном Михлера и *o*-хлорбензальдегидом. Ариент, Дворжак (Trifenylmethanová barviva. I. Kondensace N-monomethylkumidinu s formaldehydem, michlerovým ketonem a *o*-chlorbenzaldehydem. Arient Josef, Dvořák Jan), Chem. listy, 1956, 50, № 12 1974—1978 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 2, 468—472 (нем.; рез. русск.)

Прибавлением по каплям 9,3 *г* H_2SO_4, разб. 4,5 *мл* воды, и 10,7 *г* *o*-хлорбензальдегида к 22,4 *г* N-метил-*o*-кумидина (I) в атмосфере CO_2, нагреванием смеси в течение 24 час., выливанием в 200 *мл* воды и подщелачиванием при помощи NH_4OH получено 30,2 *г* 4,4′-*бис*-метиламино-3,3′-диизопропил-2″-хлортрифенилметана (II), т. пл. 133,5—134° (из сп.). Окислением II с помощью PbO_2 в водн. кислой среде (HCl) при охлаждении льдом, осаждением Pb в виде $PbSO_4$, фильтрованием и высаливанием фильтрата NaCl при 20° получен с 96%-ным выходом через 4,4′-*бис*-метиламино-3,3′-диизопропил-2″-хлортрифенилкарбинол (III) соответствующий краситель. Кипячением кетона Михлера с $POCl_3$ в $CHCl_3$, прибавлением по каплям I и нагреванием смеси в течение 12 час. до 60°, выливанием в воду и подщелачиванием NaOH получен с 93,5%-ным выходом 4,4′-*бис*-диметиламино-4″-метиламино-3″-изопропилфенилкарбинол (IV). К смеси 10 *г* I и 0,14 *г* безводн. Na-сульфанилата и 0,18 *г* 30%-ной HCl прибавлено по каплям в атмосфере CO_2 1,705 *г* 30%-ного CH_2O, смесь нагревали 24 часа до 44°, снова прибавляли равное кол-во CH_2O, т-ру повышали в течение 2 час. до 56° и поддерживали 48 час. Кашеобразную смесь растворяли прибавлением HCl (к-ты) и после фильтрования осаждали NH_4OH 10,4 *г* неочищ. 4,4′-*бис*-метиламино-3,3′-диизопропилдифенилметана (V), т. кип.

198—200°/0,01 *мм* (в атмосфере CO_2); нитрат, т. пл. 137—138,5° (из сп.). Окислением V, осуществленным тем же способом, как III, при применении разб. HNO_3, получен после подщелачивания реакционной смеси NaOH, извлечением эфиром и упаркой маслянистый, застывающий при более низких т-рах 4,4'-*бис*-метиламино-3,3'-диизопропилдифенилкарбинол, который превратить в краситель не удалось. Из сопоставления спектров поглощения в видимой области III (или соответствующего трифенилметанового красителя) и IV со спектрами родулинового синего 5В и кристаллич. фиолетового вытекает, что нарушенная копланарность метиламиногруппы с бензольным кольцом в молекуле I проявляется незначительным гипсохромным смещением. А. Э.

8861. **Растворимые в воде сернистые красители.** Ботройд (Vattenlösliga svavelfärgämnen. Bothroyd Herbert), Färgeriteknik, 1956, 32, № 1, 4—7 (швед.)

Обзор. Растворимые в воде формы сернистых красителей (лейкосоединения, лиоформы и дисперсные пасты) и характеристика их свойств. Применение для крашения волокон хлопка, льна, джута, конопли, вискозы, медноаммиачного шелка, смесей с содержанием шерсти, найлона, орлона, перлона, ардила, фиброланa, терилена и других волокон. Применение для печати. Характеристика сточных вод, получаемых при крашении. В. Уфимцев

8862. **Оптически отбеливающие средства.** Фурвик (Optiska blekmedelett aktuellt material. Furvik Nils-Bertil), Text. och. konfekt., 1955, 12, № 2, 34—37 (швед.)

Обзор. Хим. строение оптически отбеливающих средств (ОС). Зависимость между флуоресценцией, конц-ией и отбеливающим действием. Применение ОС в текстильной пром-сти (для отбеливания хлопковых и других волокон), в прачечных и при приготовлении стиральных порошков. Особые замечания о применении ОС. В. Уфимцев

8863. **Химия хлоранила.** Венкитесваран (The chemistry of chloranil. Venkiteswaran M. R.), Bombay Technologist, 1957, 7, Febr., 39—45 (англ.)

Обзор р-ций и применения хлоранила в качестве промежуточного продукта синтеза красителей и в других областях хим. пром-сти. Хлоранил непосредственно применяется в США в качестве с.-х. инсектицида и противоплесневого средства под названием «Spergon». Библ. 19 назв. В. Уфимцев

8864 П. **Способ получения моноазокрасителей и их металлических комплексов.** Дитмар, Пюттер (Verfahren zur Herstellung von Monoazofarbstoffen bzw. deren Metallkomplexverbindungen. Dittmar Gerhard, Pütter Rolf) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 953453, 29.11.56

Моноазокрасители общей ф-лы (I) (R — остаток диазосоставляющей) и их металлич. комплексы получают сочетанием диазосоединений бензольного или нафталинового ряда, содержащих в орто-положении к диазогруппе группу, образующую металлич. комплексы, и которые могут содержать другие обычные заместители, с 2,6-диокси-4-метилхинолином (II), после чего красители можно превратить в их металлич. комплексы. II получают циклизацией 4-ацетоацетиламинофенола в присутствии кислых конденсирующих средств. Красители пригодны для крашения животных и полиамидных волокон с хромированием на волокне или с применением в форме Cr- или Co-комплексов в сине-серые, серые, коричневые и оливковые цвета. Р-р 23,4 ч. 4-нитро-2-аминофенол-6-сульфокислоты в 200 ч. воды и 15 ч. конц. HCl диазотируют 37 ч. 20%-ного р-ра $NaNO_2$, р-р диазосоединения при 0° сочетают с р-ром 18 ч. II в 30 ч. пиридина, 35 ч. 30%-ного р-ра NaOH и 70 ч. воды и высаливают краситель, окрашивающий с последующим хромированием шерстяные волокна в коричневый цвет с очень хорошей светопрочностью. Описано получение аналогичных красителей (указаны состав красителя, комплексообразующий металл и цвет окраски шерстяных и полиамидных волокон металлич. комплексом красителя): 4-нитро-2-аминофенол (III) → II, Cr, темно-коричневый; 2-аминофенол-4-этилсульфон → II, Cr, темный, желтовато-коричневый, Co, красно-коричневый; 2-аминофенол-4-сульфамид (или его алкилированные производные) → II, Cr, темный желтовато-коричневый, Co, красно-коричневый; 2-аминофенол-5-сульфодиметиламид → II, Cr или Co, коричневато-фиолетовый; 4,6-динитро-2-аминофенол → II, Cr, оливковый; 2-амино-4-сульфобензойная к-та → II, Cr, коричневый; 2-амино-5-сульфобензойная к-та → II, Cr, коричневый. 35 ч. красителя III → II нагревают до кипения в 1500 ч. воды и 20 ч. р-ра NaOH, в течение 1 часа прибавляют свежеприготовленную смесь р-ров 6 ч. $K_2Cr_2O_7$ в 100 ч. воды и 9 ч. глюкозы в 50 ч. воды и выделяют Cr-комплекс III → II. 35 ч. красителя III → II нагревают до 90° в 1500 ч. воды, в течение 1 часа приливают р-р 15 ч. кристаллич. $CoSO_4$, 250 ч. воды и 100 ч. 25%-ного водн. NH_3, окисляют прибавлением 3 объемн. ч. 30%-ной H_2O_2, и высаливанием небольшим кол-вом NaCl выделяют Co-комплекс, окрашивающий в серо-синий цвет. В. Уфимцев

8965 П. **Медьсодержащие красители и их получение** (Colorants azoïques cuprifères et leur préparation) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Франц. пат. 1114136, 9.04.56

Cu-содержащие красители получают обработкой Cu-отдающими реагентами азокрасителей общей ф-лы (I) (X — H, алкоксил, карбоксил или OCH_2COOH-группа, Y — алкоксил, карбоксил, или OCH_2COOH-группа), получаемых сочетанием диазотированных производных бензидина, содержащих алкоксильную или карбоксильную группы в орто-положении по крайней мере к одной диазогруппе, с 1 молем *о*-оксибензойной к-ты (II) и 1 молем нафтолсульфокислоты, сочетающейся в орто-положении к оксигруппе. Сочетающиеся компоненты: нафталиновое ядро и II могут содержать и другие заместители. Cu-комплексы I окрашивают волокна хлопка, регенерированной целлюлозы и полиамидов в бордо, коричневый, фиолетово-коричневый, оливковый и красновато- до зеленовато-серого цвета; получаемые окраски обладают очень хорошей светопрочностью. Профильтрованный р-р бисдиазотированного 24,4 ч. дианизидина (III) приливают к нейтр. р-ру 15,2 ч. II в форме Na-соли, при ~ 5° выливают в смесь льда, соды и р-ра NaOH, через ~ 2 часа отфильтровывают и суспендируют с водой и льдом полученное моноазосоединение. Суспензию вводят в р-р 32 ч. 1-амино-8-нафтол-4,6-дисульфокислоты (IV) в присутствии избытка соды, размешивают 16 час., нагревают до 85° и краситель высаливают NaCl. Краситель II ← III (щел.) → IV суспендируют в 2500 ч. воды, прибавляют смесь ~ 50 ч. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 26 ч. NH_4OH уд. в. 0,915, нагревают ~ 20 час. при 90° и выделяют Cu-комплекс II ← III (щел.) → IV, окрашивающий

хлопковые волокна в светопрочный нейтр. серый цвет. Приведены примеры получения аналогичных красителей (указан состав красителя и цвет окраски хлопковых волокон его Cu-комплексом): II ← III → 1-нафтол-3,6,8-трисульфокислота, фиолетово-коричневый; II ← III → → 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота (V), нейтр. серый; II ← 4,4′-диамино-3-этоксидифенил → V, серый; II ← III (щел.) → [1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислота ← (кисл.) 2-хлоранилин-4-сульфокислота], серый.

В. Уфимцев

8966 П. Способ получения хромсодержащих моноазокрасителей. Пюттер, Дитмар (Verfahren zur Herstellung von chromhaltigen Monoazofarbstoffen. Pütter Rolf, Dittmar Gerhard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 953452, 29.11.56

Cr-содержащие моноазокрасители получают обработкой моноазокрасителей общей ф-лы (I) (R — низший алкил с ≥2 атомами C; R′ — низший алкил) Cr-отдающими реагентами. Cr-содержащие I пригодны для крашения волокон шерсти (ШВ), шелка, кожи, а также суперполиамидных и суперполиуретановых волокон из нейтр. или слабокислой ванны в прочные сине-серые цвета. Смесь 20,1 ч. 2-аминофенол-4-этилсульфона (II), 100 ч. воды и 25 ч. HCl, уд. в. 1,15, диазотируют 6,9 ч. $NaNO_2$ в 20 ч. воды, диазораствор при 0—5° приливают к р-ру 23,7 ч. 1-метилсульфониламино-7-нафтола (III) в 100 ч. воды, 8 ч. NaOH и 40 ч. 20%-ного водн. NH_3 (сочетание можно ускорить прибавлением 30 ч. пиридина), через несколько часов высаливают 20 ч. NaCl и отфильтровывают краситель II → III. Пасту его растворяют в 1000 ч. воды и 5 ч. NaOH при 100°, в течение 15 мин. прибавляют 200 ч. р-ра, содержащего 8 ч. $K_2Cr_2O_7$ и 18 ч. глюкозы, кипятят 30 мин. и по охлаждении до 75° высаливают 30 ч. NaCl Cr-комплекс II → III, окрашивающий ШВ в сине-серый цвет. Аналогично получают Cr-комплексы следующих красителей (указаны состав красителя и цвет окраски ШВ его Cr-комплексом): II → 1-пропилсульфониламино-7-нафтол, сине-серый; 2-аминофенол-4-*н*-пропилсульфон → III, сине-серый.

В. Уфимцев

8967 П. Способ получения сернокислых эфиров лейкосоединений кубовых красителей бензантронпиразолантронового ряда. Коффи, Фэруэтер (Framställning av nya leukosvavelsyraes terfärgämnen av bensantronpyrazolantronserien. Coffey S., Fairweather D. A. W) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Шведск. пат. 151778, 4.10.55

Сернокислый эфир лейкосоединения I [I = 3-(1-аминоантрахинон-2-карбоксиамидо)-бензантронпиразолантрон] получают обработкой I сульфирующим средством в присутствии металла и третичного основания или органич. амида (лучше полученного из вторичного амина) или обработкой металлич. соли лейкосоединения I сульфирующим средством в присутствии третичного основания или указанного органич. амида.

В. Уфимцев

8968 П. Получение дигидропроизводных хлорированных антрахинонazинов. Мак-Шихи, Реймонд (Preparation of dihydro derivatives of chlorinated anthraquinoneazines. McSheehy Justin A., Raimond William A.) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2742471, 17.04.56

Хлорированные N,N′-дигидро-1,2,2′,1′-антрахинонaзины (ХГА) получают хлорированием соответствующего N,N′-дигидроантрахинонaзина (I) в р-ре H_2SO_4, причем для предотвращения окисления дигидроазина до азина к полученной при хлорировании смеси прибавляют акцептор Cl_2, устойчивый в присутствии H_2SO_4 и реагирующий с Cl_2 в р-ре H_2SO_4; в качестве таких акцепторов применят фенолы, содержащие < 3 циклов или циклоалкены, содержащие ≥ 1 двойную связь. ХГА являются ценными кубовыми красителями и применение данного способа позволяет избежать последующей восстановительной обработки для превращения обычно получаемого продукта, содержащего значительное кол-во азина в дигидроазин. 111 ч. р-ра ХГА в H_2SO_4 (полученного хлорированием I до содержания ~13% Cl и содержащего 7,9 ч. ХГА в ~ 103 ч. 94%-ной H_2SO_4, избыток Cl_2 и HCl) нагревают до 60°, прибавляют 1 ч. технич. смеси каменноугольных крезолов (смесь 2,9% *о*-, 62% *м*- и 30% *п*-крезолов и 5,1% ксиленолов), недолго размешивают при 70° и выливают при 20° в 790 ч. воды. Аналогично, вместо крезолов, можно применять: смесь каменноугольных смоляных к-т (содержащую 42,2% фенола, 7,6% *о*- и 17,9% *м*- и *п*-крезолов, 4,4% ксиленолов, 13,2% ксиленольного пека и 14,7% воды), терпентин, дициклопентадиен, циклогексен, изопрен или фенол. К 80 ч. р-ра ХГА в 94—94,5%-ной H_2SO_4 (полученного хлорированием I до содержания ~3,7% Cl и содержащего 5 ч. ХГА в 75 ч. 94—94,5%-ной H_2SO_4) при 58° прибавляют 1 ч. крезольной смеси, нагревают и недолго размешивают при 70°, а затем выливают в 153 ч. кипящей воды 52 ч. р-ра ХГА в 94%-ной H_2SO_4 (полученного хлорированием I до содержания в нем 13% Cl и содержащего 3,25 ч. ХГА в 48,75 ч. 94%-ной H_2SO_4, избыток Cl_2 и HCl) нагревают до 57°, прибавляют 1 ч. β-нафтола, недолго размешивают при 70° и выливают в 47 ч. кипящей воды, а затем полученную суспензию вносят в большое кол-во воды. Во всех указанных случаях получают синие кубовые красители в форме дигидроазина.

В. Уфимцев

8969 П. Способ получения кубовых красителей периленового ряда. Хонольд (Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen der Perylenreihe. Honold Ernst) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 950801, 18.10.56

Кубовые красители периленового ряда общей ф-лы (I) (R — алкилен или арилен; R′ — циклич. остаток, который может образовывать куб) получают конденсацией перилентетракарбоновой к-ты (II) или ее функциональных производных с алифатич. или ароматич. диаминами и последующим ацилированием продуктов конденсации (ПК) циклич. соединениями, способными переходить в куб. I обладают высокой красящей силой и хорошими прочностями, в особенности к Cl_2. 57 *г* ПК, полученного из 1 моля ангидрида II и 2 молей *п*-фенилендиамина, суспендируют в 1000 *г* *о*-$C_6H_4Cl_2$ и конденсируют с 66 *г* хлорангидрида 1-нитроантрахинон-2-карбоновой к-ты (III) в течение нескольких часов при 180—200°, охлаждают и отфильтровывают краситель, окрашивающий из темно-красного куба в интенсивный красный цвет (при образовании куба, нитрогруппа восстанавливается до аминогруппы). Аналогично из 72 *г* ПК из 1 моля II и 2 молей бензидина и 66 *г* III (6 час., 180—200°) получают краситель, окрашивающий из темно-красного куба в яркий красный цвет. Указано применение в качестве диаминов 2,2′- и 3,3′-дихлорбензидина, а в качестве ацилирующих средств — хлорангидридов 1-аминоантрахинон-2-карбоновой, тиазолантрон-2-карбоновой, тиофенантрон-2-карбоновой, антрахинон-2-карбоновой, 1-

хлорантрахинон-2-карбоновой, пиразолантрон-2-карбоновой и антрахинонакридон-3'-карбоновой к-т.

В. Уфимцев

См. также: Индикатор ксиленовый оранжевый 7524. Анализ с помощью солей диазония 7707. Опред. красителей 7734. Индигокрасители 7798. Азокрасители 7921. Азометиновые 8021

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

8970. **Новый перфорационный аппарат. Ланг** (Ein neuer Perforationsapparat. Lang Walter), Dtsch. Apoth.-Ztg., 1957, 97, № 13; Krankehaus — Apotheke, 7, № 1, 6—7 (нем.)

Описание аппарата непрерывного действия, предназначенного для быстрого и полного извлечения лекарственных в-в из их р-ров или экстрактов.

А. Травин

8971. **Важнейшие направления развития современного синтеза лекарственных средств. Бобраньский** (Wazniejsze kierunki rozwoju nowoczesnej syntezy środków leczniczych. Bobrański Bogusław), Acta polon. pharmac., 1956, 13, № 7, 519—533 (польск.)

Обзор. Библ. 44 назв. Г. К.

8972. **Фармацевтическая промышленность во французской Швейцарии. Бальзер** (L'industrie pharmaceutique en Suisse romande. Balser G.), Bull. techn. Suisse romande, 1955, 81, № 19-20, 336—339 (франц.)

8973. **Химическая технология ферментационных процессов. Гейден** (Chemical technology of fermentation. Gaden Elmer, Jr), Chem. Ehgng, 1956, 63, № 4, 159—174 (англ.)

Обзор современного состояния промышленных ферментационных процессов: простые окислительно-восстановительные системы (глюконовая к-та, *d*-сорбоза, гидроксилирование стероидов); сложные окислительно-восстановительные (этанол, бутанол-ацетон, молочная, лимонная, итаконовая к-ты); полимеризационные (декстран); биосинтезы (рибофлавин, витамин B_{12}, бензилпенициллин, стрептомицин, хлорамфеникол, хлортетрациклин (ауреомицин), окситетрациклин (террамицин), бацитрацин, амилаза. Приведены схемы и рисунки промышленных установок. О. Магидсон

8974. **Седьмой отчет комитета экспертов по лекарственным препаратам, вызывающим токсикоманию. [18—24 октября 1956 г. Женева]** (Comite d'experts des drogues engendrant la toxicomanie 7-e rapport. Organis. mond. santé Ser. rapp. techn., 1957, № 116, 16 p.) (франц.)

8975. **Радиоактивные изотопы. Бертон** (Radioactive isotopes. Burton F. H.), Australas J. Pharmacy, 1956, 37, № 443, 1214—1216, 1219—1220 (англ.)

Обзор применения радиоактивных изотопов J^{131}, P^{32}, Na^{24}, Sr^{90}, Co^{60}, Cs^{137}, Au^{198}, B^{10}, Fe^{55} и Fe^{55} и ^{59}, Zn^{65}, Bi^{206} и C^{14} для диагностич. и терапевтич. целей.

А. Травин

8976. **О дистиллированной воде. Бауэр** (Über Aqua destillata. Bauer H. J.), Pharmazie, 1957, 12, № 3, 139—141 (нем.)

Проверкой дистил. воды (I) из нескольких аптек обнаружено сильное бактериальное загрязнение и повышенное против нормы содержание ионов аммония (II). Предложено соблюдать следующие правила, гарантирующие необходимую чистоту I для фармацевтич. препаратов: I перегонять в самих аптеках, употребляя для этого воду, свободную от ионов II и с низким содержанием окисляемых в-в; перегонку производить в чистом аппарате; заготовлять I в колбе, не превышающем недельную потребность, и хранить ее в чистых сосудах, в холодном и защищенном от света месте; I для препаратов, не содержащих консервирующих в-в или не подвергаемых стерилизации, фильтровать через фарфоровые асептич. фильтры.

А. Травин

8977. **Определение и обозначение цвета. Картер** (Colours: how they are measured and discribed. Carter S. J.), Alchemist, 1957, 21, № 2, 79—82 (англ.)

Рациональные приемы определения и обозначения цвета в фармацевтич. практике. А. Травин

8978. **Вкус и исправляющие вкус вещества. Леман** (Geschmack und Geschmackskorrigentien. Lehmann Heinrich), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1957, 97, № 13, Krankenhaus-Apotheke, 7, № 1, 1—5 (нем.)

Обзор в-в, применяемых в фармацевтич. практике для исправления неприятного вкуса некоторых лекарственных средств. Описание применяемых для этой цели сиропов и рецептур. О. Магидсон

8979. **Силиконы как средства для защиты кожи. Цорн** (Les silicones. Agents protecteurs et isolants de la peau. Zorn), Pact, 1956, 10, № 6, 487—488 (франц.)

Обсуждается применение силиконов для защиты кожи от болезней (в частности, от профессиональных дерматитов) и вредных влияний. Приведены примеры положительного терапевтич. воздействия силиконовых препаратов (крем «Протекдерм», эмульсия «Протексил») на экзему и другие кожные болезни.

А. Травин

8980. **Хлорокись циркония, как средство против потливости. Хелтон, Дейли, Эрвин** (Zirconium oxychloride antiperspirant. Helton E. G., Daley E. W., Ervin J. C.), Drug and Cosm. Ind., 1957, 80, № 2, 170—172, 238, 244, 250—251 (англ.)

Указывается на безвредность для кожи применения $ZrOCl_2$ для указанных целей. А. Травин

8981. **Фаликаин в качестве высокоактивного болеутоляющего и лечащего средства. Профт** (Falicaine — neue hochwirksame Schmerzbetäubungs- und Heilmittel. Profft Elmar), Wiss. und Fortschr., 1955, 5, № 7, 197 (нем.)

Фаликаин, n-$C_3H_7OC_6H_4COCH_2CH_2NHC_5H_{10}\cdot HCl$ (I), имеет ряд существенных преимуществ перед кокаином и новокаином и отвечает всем требованиям, предъявляемым к анестетику — чрезвычайно быстро действует при поверхностной, местной и проводящей анестезии в небольших конц-иях, проникая даже через неповрежденную кожу, является сам антисептиком, вследствие чего не расщепляется в крови под действием бактерий с выделением n-аминобензойной к-ты (как новокаин), хорошо комбинируется с сосудосуживающими средствами, напр. адреналином, понижая токсичность смеси, не дает побочных действий и хорошо переносится всеми видами восприимчивых пациентов; I находит широкое применение в большой и малой хирургии, отоларингологии, офтальмологии, зубной медицине, диагностике и ветеринарии. Перечислены выпускаемые препараты I. Ю. Вендельштейн

8982. **Амиды глицидной кислоты, обладающие физиологической активностью. Василиу, Гертлер** (Amide glicidice cu acţiune fiziologică. Vasiliu George, Gertler Livia), Rev. Univ. «C. L. Parhon» şi Politehn Bucureşti Ser ştiinţ natur., 1955, № 8, 97—100 (рум.; рез. русск., франц.)

Для изучения физиологич. активности глицидных амидов получен N-тиазолилхлорацетамид (I) р-цией $ClCH_2COCl$ с 2-аминотиазолом (II); конденсацией с ацетоном или метилэтилкетоном в присутствии мелкораздробленного металлич. Na синтезированы β,β'-диметил-N-тиазолилглицидамид или β-метил-β-этил-N-

тиазолилглицидамид, соответственно. К р-ру 20 *г* II в 300 *мл* безводн. эфира при 0°—5° при перемешивании приливают р-р 11,2 *г* $ClCH_2COCl$ в 50 *мл* безводн. эфира, образующийся осадок содержит смесь I с хлоргидратом II; осадок отфильтровывают, обрабатывают водой для удаления хлоргидрата II и кристаллизацией из C_6H_6 выделяют I, т. пл. 173°. 10 *г* I прибавляют к смеси 150 *мл* безводн. эфира и 100 *мл* безводн. ацетона и обрабатывают 1,5 *г* тонкоизмельченного металлич. Na при 0°—5° при сильном размешивании и перемешивают еще 8 час. при охлаждении, оставляют 24 часа стоять, затем нагревают 1 час на водяной бане, отфильтровывают NaCl и отгоняют эфир и избыток ацетона, при стоянии выделяется β,β диметил-N-тиазолилглицидамид, т. пл. 195—196° (из сп.). 10 *г* I в смеси 120 *мл* безводн. метилэтилкетона и 150 *мл* безводн. эфира при 0°—5° обрабатывают 1,5 *г* тонкоизмельченного Na и аналогичной дальнейшей обработкой получают β-метил-β-этил-N-тиазолилглицидамид, т. пл. 235° (из. сп.). В. Уфимцев

8983. Прогоркание растительных масел и связанные с этим вопросы аптечной практики. Мартёнфи (Rîncezirea uleiurilor şi unele probleme farmaceutice legate de aceasta. Martönfi L.), Farmacia (Romîn.), 1957, 5, № 1, 24—30 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.)

О механизме прогоркания и результатах опытов по проверке степени прогоркания подсолнечного масла. А. Травин

8984. Устойчивость миндального и кукурузного масел, употребляемых для парентерального введения. Хизон, Хёйк (The stability of almond and corn oils for use in parenteral solutions. Hizon Rafael P., Huyck C. Lee), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, 45, № 3, 145—150 (англ.)

Изучалась устойчивость кукурузного и миндального масел против окисления в присутствии пропилгаллата (I) 2,6-ди *трет*-бутил-*n*-крезола (II) во время стерилизации масел при приготовлении р-ров для парентерального введения. Масла, содержавшие 0,02% противоокислителей, обрабатывали в автоклаве при 122° в течение 30 мин. Показано, что кукурузное масло более пригодно для приготовления парентеральных р-ров, так как оно более устойчиво к автоклавированию и длительному хранению. I и II оказывают сильное противоокислительное действие на миндальное масло; на кукурузное масло действие слабее, вследствие наличия здесь собственных противоокислителей. I является более эффективным, но II лучше растворим в маслах. Статистич. корреляции между кислотными и перекисными числами не обнаружено. Указано, что наличие противоокислителей необходимо для приготовления масел для парентерального введения. А. Верещагин

8985. Выделение диосгенина кислотным гидролизом сапонина. Ротрок, Хаммес, Мак-Алир (Isolation of diosgenin by acid hydrolysis of saponin. Rothrock J. W., Hammes P. A., McAleer W. J.), Industr and Engng Chem., 1957, 49, № 2, 186—188 (англ.)

Способ получения диосгенина (I) основан на кислотном гидролизе диоскореи (*Dioscorea barbassa*) и избирательном извлечении I органич. р-рителем 200 *г* измельченных клубней диоскореи (что соответствует ~ 49 *г* сухого в-ва), 31 *мл* конц. HCl и 750 *мл* 2 н. HCl кипятят при размешивании 2 часа, по охлаждении фильтруют, осадок на фильтре промывают 500 *мл* воды и высушивают на воздухе или в сушильном шкафу при 80°; получают ~ 30 *г* сухого остатка. Сухой остаток из двух аналогичных опытов (~ 60 *г*) извлекают ~ 12 час. в аппарате Соклета 300 *мл* петр. эфира (т. кип. 30—60°), экстракт упаривают до ~ 50 *мл* и оставляют на несколько часов в рефрижераторе; получают I, выход 4,65—4,80% (на сухой растительный материал), т. пл. 201—203°. Приведены также близкие варианты способа извлечения I из сухих клубней с применением других р-рителей и водн. экстракция клубней с последующей переработкой выделенного таким образом сапонина в I. А. Травин

8986. К вопросу о выделении чистого маррубиина. Питра (Die Erkenntnisse über die Isolierung von reinem Marrubiin. Pitra Josef), Pharmaz. Zentralhalle, 1957, 96, № 3, 103—105 (нем.)

Предложены изменения метода очистки (Mercier, C. r., 1932, 195, 1102), позволяющие получать более высокий выход чистого маррубиина (горького в-ва *Marrubium vulgare* L.) А. Травин

8987. Новый метод определения алкалоидов *Rauvolfia serpentina*. Хамид, Бакши (*Rauvolfia serpentina* alkaloids — new method of assay. Hamied K. A., Bakshi V. M.), Indian. J. Pharmacy, 1956, 18, № 5, 190—192 (англ.)

Предложен способ определения активных алкалоидов *R. serpentina*, основанный на их способности к специфич. флуоресценции в УФ-свете и на селективном извлечении резерпина (I) из кислых р-ров при помощи $CHCl_3$. 10 *г* измельченного корня взбалтывают 8 час. с 200 *мл* $CHCl_3$ и 6 *мл* 10%-ного NH_4OH, 100 *мл* фильтрата обрабатывают 4 раза (20, 20, 15 и 10 *мл*) 0,5 н. H_2SO_4 и кислый р-р извлекают 3 раза $CHCl_3$ (20, 15 и 10 *мл*). Объединенную хлороформную вытяжку упаривают (следы $CHCl_3$ удаляют в вакууме), остаток растворяют в 10 *мл* лед. CH_3COOH и определяют I известным методом (РЖХим, 1955, 34801) при помощи электрофореза на бумаге. Кислый р-р, содержащий остальные алкалоиды, подщелачивают разб. NH_4OH, извлекают последовательно 20, 15, 10 и 10 *мл* $CHCl_3$, обрабатывают 10 *мл* 10%-ного р-ра NaOH и еще раз извлекают 15, 10 и 5 *мл* $CHCl_3$. Объединенную вытяжку промывают 15 *мл* воды, упаривают, прибавляют 5 *мл* 90%-ного спирта и снова упаривают досуха. Получают смесь алкалоидов (кроме I), которые могут быть идентифицированы по флуоресценции и, при наличии необходимых для сравнения чистых алкалоидов, определены количественно методом электрофореза на бумаге. Содержание алкалоидов вычисляют, относя полученные абс. величины к 5 *г* корня. А. Травин

8988. Промышленное производство синтетического витамина А в Великобритании. Симс (Synthetic vitamin A. Large-scale synthesis in Britain. Sims R. G.), Chem. and Process Engng, 1957, 38, № 3, 103—105 (англ.)

Приведена схема синтеза и описание установки. А. Травин

8989. Комбинации витаминов комплекса В и аскорбиновой кислоты в водных растворах. Гамбье, Ран (The combination of β-complex vitamins and ascorbic acid in aqueous solutions. Gambier Ana S., Rahn Erwin P. G.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 2, 134—140 (англ.))

Предложены следующие соотношения ингредиентов, при которых комбинированные препараты являются относительно устойчивыми: 1) 6 *мг* витамина B_1 (I), 0,5 *мг* витамина B_2 (II), 1,1 *мг* витамина B_6 (III), 26,25 *мг* никотинамида (IV) и 3,75 *мг* пантотената Na в 1 *мл* р-ра при pH 4,5; 2) 60 *мг* I, 27,5 *мг* III и 1 γ витамина B_{12} в 1 *мл* р-ра при pH 3,3; 3) 5.5 *мг* I, 0,47 *мг* Na-соли рибофлавин-5′-фосфата, 0,4 *мг* III, 10 *мг* IV и 55 *мг* аскорбиновой к-ты в 1 *мл* р-ра при pH 5,3—5,4. А. Травин

8990. К фармакогнозии плодов *Ammi visnaga* L. и *Ammi majus* L. Хёрхаммер, Вагнер (Zur Pharmakognosie der Früchte von Ammi visnaga L. und

Ammi majus L. Hörhammer L., Wagner H.), Dtsch. Apoth.-Ztg, 1957, 97, № 11, 230—232 (нем.)
Метанольные экстракты указанных плодов дают в системе бутанол — CH_3COOH — вода (4 : 1 : 5) характерные хроматограммы, позволяющие отличать оба вида растения друг от друга. Метод пригоден для идентификации лекарственного сырья и обнаружения фальсифицирующих примесей. А. Травин

8991. **Об измерении устойчивости окислительно-восстановительного равновесия в системах растительного происхождения. Сообщение 3. Об окислении терапевтически активных веществ. Шенк, Хертель** (Über die Messung der Beschwerung pflanzlicher Stoffsysteme. 3. Mitteilung über die Oxydation von therapeutisch wirksamen Stoffen. Schenck G., Härtel J.), Arch. Pharmazie, 1955, 288/60, № 4, 171-173 (нем.)
Изучена скорость обесцвечивания дихлорфенолиндофенола (I) при смешении 2 *мл* 0,02%-ного р-ра I с одной каплей различных тинктур при pH 4,6—7,0. При визуальных наблюдениях найдено, что одни тинктуры совсем не обесцвечивают I (безвременник, наперстянка, ипекакуана, лобелия, строфант и т. д.), другие действуют медленно (бензое, кантариды, горечавка и т. д.) и некоторые, главным образом богатые дубильными в-вами (II), обеспечивают I быстро (полынь, арника, катеху, хинная кора, ревень и др.). При колич. определении скорости обесцвечивания для тинктур последнего типа выяснено, что между содержанием II и устойчивостью окислительно-восстановительного равновесия (Beschwerungszahl) тинктуры существует прямая зависимость. Высказано мнение, что такого рода измерения могут иметь важное значение для суждения о стабильности или идентичности фармацевтич. изготовлений. Сообщение 2 см. РЖХимБх, 1957, 24987 А. Травин

8992. **Холестерин, его свойства и применение. III, IV, V. Лоуэр** (Cholesterol: its properties and uses. III, IV, V. Lower Edgar S.), Chem. Prod., 1954, 17, 188—192, 229—234, 300—303 (англ.)
Начало см. РЖХим, 1955, 15179; 56613. См. также РЖХим, 1955, 8489, 10577, 27560, 1956, 23637. Э. Т.

8993. **Нерастворимые твердые вещества, как эмульгаторы. Джоуди, Брект** (Insoluble solids as emulsifiers. Jowdy A. W., Brecht E. A.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 2, 88—93
Эмульсии петролатум-вода (40%) удовлетворительного качества с относительно низкой вязкостью получены при применении MgO, $Mg(OH)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, каолина, Fe_2O_3, $MgCO_3$ и ZnO (препараты расположены в порядке убывающей активности). Менее эффективными являются основные углекислые, азотнокислые и галловокислые соли висмута, $CaCO_3$ и $BaSO_4$. Тальк, трисиликат Mg, основной силицилово-кислый висмут, оксалат церия, инфузорная земля, $CaHPO_4$, стеарат цинка, TiO_2 и осажденная сера лишены эмульгирующих свойств. А. Травин

8994. **Стабилизационные свойства альгинатов, полученных из водорослей Балтийского моря. I. Химия и применение альгиновой кислоты. Кучинский, Загурский** (Własności stabilizujace alginianów otrzymanych z alg bałyckich. I. Chemia kwasu alginowego i jego zastosowanie. Kuczyński Wieńczesław, Zagórski Zbigniew), Zesz. nauk. Uniw. Poznaniu, 1957, № 6, 53—54 (польск.; рез. русск., англ.)
Разработан способ получения альгиновой к-ты (I) из *Fucus vesiculosus* (выход 80%). Исследовано стабилизирующее влияние Na-соли I (II) на модельных суспензиях. Стабилизирующее действие II наблюдается уже при конц-ии 0,001%. А. Травин

8995. **Сравнительное изучение некоторых связывающих веществ, применяемых при изготовлении пилюль, и их влияния на дезагрегацию и консервирование препаратов. Брэйляну, Мэлин, Манолеску-Девесел** (Studiul comparativ al cîtorva excipienţi pilulari şi influenţa asupra dezagregării şi conservării. Brăileanu Cl., Mălin G., Manolescu-Devesel C.), Farmacia (Romîn.), 1957, 5, № 1, 47—58 (рум.; рез. русск., франц., англ., нем.)
Приведены данные сравнительного изучения 10%-ного желе трагаканта в подсолнечном масле, желе метилцеллюлозы и смеси муки с лактозой, как связывающих в-в при изготовлении пилюль различного состава. Приведен состав пилюль и изучено влияние указанных связывающих в-в на время распада пилюль и на консервирование лекарственных препаратов. А. Травин

8996. **Опыты быстрого приготовления легко распадающегося драже. Аве, Фрёйденштейн** (Versuche zur Schnellfertigung von Dragees mit niedrigen Zerfallszeiten. Awe Walther, Freudenstein Hans-Jörg), Dtsch. Apoth.-Ztg., 1956, 96, № 38, 872—874 (нем.)
Упрощение метода изготовления указанного драже (Д) основано 1) на применении одной единственной дражирующей эмульсии в качестве наносимой на Д массы, что позволило сократить время работы с нескольких дней до 3—4 час.; 2) многодневная сушка Д во время процессов работы заменена непрерывным нагреванием ИК-лучами; 3) покрытие Д осуществляется растворенным в хлороформе полиэтиленгликолем. Л. Михельсон

8997. **Растворимые таблетки пенициллина. Багналл, Сток** (Solution tablets of penicillin. Bagnall H. H., Stock F. P.), Pharmac. J., 1957, 178, № 4871, 173—174 (англ.)
Обследовано 149 образцов растворимых таблеток пенициллина, предназначенных для изготовления глазных капель, нестерильных препаратов наружного применения и для приема внутрь. В зависимости от различных условий (дата выпуска, хранение, упаковка) содержание пенициллина во многих образцах отклоняется от нормы. А. Травин

8998. **Водопоглотительная способность некоторых мазевых основ. Агуайар, Хёйк** (The water absorptive power of some ointment bases. Aguiar A. J., Huyck C. Lee), J. Amer. Pharmac. Assoc. Pract. Pharmacy Ed., 1956, 17, № 8, 522—524 (англ.)
Изучены гидрофильные мазевые основы (I) с целью определения кол-ва «поглощаемой» ими воды при $\sim 20°$ и после расплавления. Установлено, что I способны поглощать больше водн. р-ра после предварительного расплавления их. Наименьшей водопоглотительной способностью обладают: белая мазь Фармакопеи США, а наибольшей — I, содержащая смесь сложных эфиров олеиновой к-ты и амид диэтаноламина (II). Близкое к II место занимают жидкий вазелин и эмульгатор полиэтиленгликоль. Вышеупомянутая I с II поглощает около 300% воды на холоду и $\sim 400\%$ — в расплавленном виде. Л. Михельсон

8999. **О механизации приготовления мазей главнейших рецептур. Пршецехтел, Смечка** (Příspěvek k mechanisaci zpracováni masti v magistraliter receptuře. I. Přecechtěl Milan, Smečka Vladimir), Farmácia (Českosl.), 1957, 26, № 3, 88—91 (чешск.)

9000. **Влияние трагаканта на бактерицидную активность консервирующих препаратов. Эйсман, Купер, Джакония** (Influence of gum tragacanth on the bactericidal activity of preservatives. Eisman Philip C., Cooper Jack, Jaconia Donald), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 2, 144—147 (англ.)

Установлено, что трагакант (I) значительно ослабляет бактерицидные свойства хлорбутанола, эфиров *n*-оксибензойной к-ты и цефирана. Консервирующее действие фенола, фенилртутьацетата и мертиолата нейтрализуется в присутствии I в меньшей степени. А. Травин

9001. Бактериостатические свойства препарата «сульфата цинка в порошке N. F. IX». Комерчи, Яннароне (The bacteriostatic properties of compound zinc sulfate powder N. F. IX. Commerci George, Iannarone Michael), Drug Standards, 1955, 23, № 5, 176—179 (англ.)

Испытания указанного препарата (содержащего 86,6% H_3BO_3, 12,5% Zn-сульфата, 0,5% салициловой к-ты, 0,1% фенола, 0,1% эвкалиптового масла, 0,1% ментола и 0,1% тимола), проведенные на *Straphylococcus aureus* (штамм 209), показали, что бактериостатич. свойства обязаны в основном присутствию в препарате H_3BO_3. В. Уфимцев

9002. К вопросу об определении борной кислоты. Вейс, Швейгер (Contribuţii la dozarea acidului boric. Weisz T., Schweiger A.), Farmácia (Romîn.), 1956, 4, № 1, 53—55 (рум.; рез. русск., франц.)

Приведены результаты колич. определения борной к-ты (I) при помощи глицерина, маннита, глюкозы, левулезы и инвертированного сахара (II). Описан метод анализа I и ее препаратов (3%-ный р-р, борная мазь), основанный на применении II. А. Травин

9003. Количественное определение дуотала. Генгринович А. И., Кадыров Я. К., Аптечное дело, 1956, 5, № 5, 58—59

Дуотал — сложный эфир гваякола и угольной к-ты. предложено определять количественно, основываясь на омылении его водн. р-ром $Ba(OH)_2$ с последующим определением избытка реактива в фильтрате, или титрованием образовавшегося осадка карбоната бария. Л. Михельсон

9004. Анализ препаратов на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты. Абдине (Die Analyse von Präparaten auf Basis der Äthylendiamintetraessigsäure. Abdine H.), Arzneimittel-Forsch., 1956, 6, № 12, 698—700 (нем.; рез. англ.)

Разработан скорый и точный метод определения в фармацевтич. препаратах групп металлов: Ca, Mg, Mn и Fe, Co, Cu при помощи ди-Na-соли этилендиаминтетрауксусной к-ты (комплексон III), основанный на титровании в присутствии 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола как индикатора. В слабокислой среде оттитровывается Cu, а затем в аммиачной — Ca, Mn, Mg. Для титрования группы Fe, Co, Cu используют способность этих металлов давать с цианидами прочные комплексы. О. Магидсон

9005. Применение рефрактометрического и колориметрического методов для анализа порошковых лекарственных смесей. Рапапорт Л. И., Ярецкая Ф. Д., Ракшевская И. В., Аптеч. дело, 1956, 5, № 2, 15—23

Предложен способ колич. анализа порошковых лекарственных смесей, основанный на аддитивности показателя преломления составных частей смеси и р-рителя (в качестве последнего применяются спирт и вода). Способ применен для систем из двух ингредиентов и р-рителя ($NaHCO_3$ (I) + салицилат Na (II); I + уротропин (III); I + кодеин (IV); I + салол (V); V + III; фенацетин (VI) + антипирин (VII); VI + II; VI + III; VI + пирамидон (VIII); кофеин (IX) + бензоат Na (X); люминал (XI) + аспирин (XII); XI + VI; IX + VIII; IX + VII; веронал (XIII) + XII; XIII + + VIII; XIII + VII; XIII + VI; XII + II; XII + терпингидрат(XIV); XII + VI; VIII + VII; VIII + VI; II + + VII; II + XIV; II + VI; IV + XIV; IV + VII; IV + + VI; V + III; (IX + X) + XII; (IX + X) + VI) и для систем из трех ингредиентов и р-рителя (VI + IX + + XII; VI + IX + XIII; VI + XI + IX; VI + IX + VIII; VI + XII + VIII; VII + VI + XIII; VII + VI + XI; VII + VIII + XIII; VIII + XI + (IX + X). При системах из трех ингредиентов, наряду с рефрактометрич. методом, применяется также колориметрич. (для VI и VII) и хим. (для VIII, IX (IX + X), XI, XII, XIII) методы. А. Травин

9006. Определение симпатомиметических аминов при помощи ионного обмена. Винсент, Крупский, Фишер (Determination of sympathomimetic amines by ion exchange. Vincent Muriel C., Krupski Edward, Fischer Louis) J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, 46, № 2, 85—87 (англ.)

Амберлит IRA-400 применим для колич. определения аминов, не содержащих свободной фенольной группы. Амберлит IRC-50 применим для определения всех аминов (в том числе с фенольной группой), за исключением препаратов с ионами Na или другими ионами основного характера. Универсальным ионитом, применимым для анализа всех без исключения симпатомиметич. аминов, является амберлит IR-45. Указаны анализируемые амины и их лекарственные формы. А. Травин

9007. Поляриметрическое определение цистеина после его окисления в цистин. Вильмар (Essai polarimétrique de la cystéine après oxydation en cystine. Willemart René), Ann. pharmac. franç., 1956, 14, № 11, 718—719 (франц.)

Приведена методика поляриметрич. определения цистеина, основанная на резком увеличении угла вращения р-ра после окисления цистеина в цистин. А. Травин

9008. Количественное определение сапонинов в аптекарском товаре. Рёйссен, Мурлосе (L'essai quantitatif des drogues a saponines. Ruyssen R., Moerloose P. de), J. pharmac. Belgique, 1955, 10, № 9-10, 281—291 (франц.; рез. фламанд., англ.)

Обсуждается метод экстрагирования сапонинов (I) из растительного сырья. Содержание I в этих экстрактах рекомендуется определять физ.-хим. методами (по понижению поверхностного натяжения или по пенообразующей способности), а также путем биологич. пробы (по гемолитич. индексу). См. также РЖХимБх, 1955, 2981. М Беленький

9009. Осциллополярографическое изучение некоторых алкалоидов с пиридиновым и индольным циклами. Паррак (Oscillopolarographische Studie einiger Alkaloide mit Pyridin- und Indolkernen. Parrak V.), Pharmazie, 1956, 11, № 9, 591—594 (нем.)

Этим методом были качественно определены в 2 н. H_2SO_4 рицин и пиперин, в 2 н. LiCl — стрихнин, бруцин и иохимбин. Осциллограмма ареколина не была достаточно отчетливой. А. Травин

9010. Применение рефрактометра для определения сахара в лекарственных сиропах. Коруболо, Бичан-Фиштер (Anwendung des Refraktometers für die Zuckerbestimmung in offizinellen Sirupen. Corubolo I., Bičan-Fišter), Pharmazie, 1957, 12, № 3, 135—139 (нем.)

Показана возможность прямого рефрактометрич. определения сахара в *Sirupus Simplex* и предложены поправочные коэф. при этом определении в сложных сиропах. А. Травин

9011. Полярография этилидиниевого иона N-этил-N-1-нафтилметил-2-хлорэтиламина. Лорди, Кристиан (Polarography of the ethylidinium ion of N-ethyl-N-1-naphthylmethyl-2-chloroethylamine. Lordi Nicholas G., Christian John E.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1956, 45, № 8, 530—531 (англ.)

Физиологическая активность 2-галоидэтиламинов, обладающих противораковыми, адренолитическими и противогистаминными свойствами, обусловлена наличием в них этилидиниевого ($RR'\overline{NCH_2CH_2}^+$) иона. Подробно описан полярографич. метод определения последнего в р-рах. Л. Михельсон

9012. Шестой годовой отчет Германской фармакопейной комиссии. З е л ь (Sechster Jahresbericht der Deutschen Arzneibuch-Kommission. S e e l H a n s), Pharmaz. Zentralhalle, 1957, 96, № 1, 6—14 (нем.)

Отчет в связи с изданием дополнений к 6 Германской Фармакопее и подготовкой к изданию 7 Германской Фармакопеи. А. Травин

9013 К. Общая фармацевтическая химия. Часть I. К н я ж к о (Všeobecná farmeceutická chémia. 1. časť. K ň a ž k o L a d i s l a v. Bratislava, SPN, 1954, 396 s., il., 32, 40 Kčs.) (словац.)

9014 П. Способ получения α(*н*-бутил)-α-этилсукцинимида (Fremgangsmåde til fremstilling af α(*n*-butyl)-α-ætylsuccinimid) [Parke, Davis & Co.]. Датск. пат. 79919, 3.10.55

α-(*н*-бутил)-α-этилсукцинимид (I) получают р-цией α-(*н*-бутил)-α-этилянтарной к-ты (II) или ее ангидрида с NH_3 (1 *экв*, лучше с избытком) в присутствии р-рителей (вода, низшие алифатич. спирты или их смеси с водой, эфир, бензол или толуол) и нагреванием полученного промежуточного продукта при 100—350° (лучше при 190—210°) в течение ~ 1 часа. 10 *г* II понемногу прибавляют к 10 *мл* конц. водн. NH_3, воду и избыток NH_3 отгоняют. Остаток нагревают при 190° до прекращения выделения NH_3, растворяют в эфире, обрабатывают углем и фильтруют. Фильтрат разбавляют петр. эфиром. При охлаждении выпадает I, т. пл. 59—61°, выход 33%. 9 *г* ангидрида II понемногу прибавляют к смеси 10 *мл* конц. водн. NH_3 и 10 *мл* C_2H_5OH при т-ре ~ 20°. Воду и C_2H_5OH отгоняют, остаток нагревают при 200° в течение ~ 1 часа, а затем обрабатывают, как указано выше. Выход I 30%. I обладает противосудорожным действием и может применяться при легких случаях эпилепсии. Б. Фабричный

9015 П. Способ получения производных β-кетоальдегидов. К о с у г а, И с о я, О к э д а, Н о г у т и (β-ケトアルデヒド誘導體の製造法. 小菅卓夫, 磯谷遙, 桶田秀雄, 野口照久) [日本曹達株式會社. Нихон сода кабусики кайся]. Японск. пат. 5329, 30.07.55

Продукты присоединения кислых солей сернистой к-ты к β-кетоальдегидам (I) общей ф-лы C_nH_{2n+1} CO-CHO получают обработкой I или их соединений с металлами кислыми или нейтр. солями сернистой к-ты. К 100 ч. абс. эфира прибавляют 2,3 ч. Na и при перемешивании по каплям приливают при 0° смесь 17 ч. метилнонилкетона и 7,4 ч. $HCOOC_2H_5$, перемешивают несколько часов и после 24 час. стояния выделяется Na-соединение оксиметиленметилнонилкетона; его извлекают встряхиванием 2 раза с 50 ч. воды, эфирный слой отделяют, промывают водой, водн. слой насыщают SO_2 и получают 18 ч. Na-бисульфитного соединения капринилацетальдегида. Аналогично из 18,4 ч. метилдецилкетона получают 19 ч. Na-бисульфитного соединения ундецилацетальдегида; из 22,6 ч. метилтридецилкетона — 22 ч. Na-бисульфитного соединения миристилацетальдегида; из 50 ч. абс. эфира, 2,3 ч. Na в форме зернышек и смеси 5,8 ч. ацетона и 7,4 ч. $HCOOC_2H_5$ — 7,6 ч. Na-бисульфитного соединения ацетоацетальдегида. Приведены данные об активности Na-бисульфитных соединений гомологич. ряда I общей ф-лы $C_n H_{2n+1}COCHO$ против микроорганизмов (*Staphylococcus aureum, Mycobacterium tuberculosum* и др.). С. Петрова

9016 П. Способ получения новых аминоэфиров с антигистаминными свойствами. А р н о л ь д, Б р о к, К ю х а с (Verfahren zur Herstellung neuer antihistaminwirksamer basischer Äther. A r n o l d H e r b e r t, B r o c k N o r b e r t, K ü h a s E n g e l b e r t) [Asta-Werke A.-G. Chemische Fabrik]. Пат. ФРГ 952715, 22.11.56

Аминоэфиры ф-лы n-$ClC_6H_4C(C_6H_5)(CH_3)OCH_2CH_2NR$ (I), обладающие антигистаминными свойствами, в 2—4 раза превышающими те же свойства β-диметиламиноэтилбензгидрилового эфира при более чем вдвое пониженной токсичности, получают р-цией C_6H_5MgX с n-хлорацетофеноном (II) или CH_3MgX (X — галоид) с n-хлорбензофеноном (III), и конденсируя затем полученный α-окси-α-(n-хлорфенил)-α-фенилэтан (IV) с соединениями общей ф-лы XCH_2CH_2NR, где X — галоид, а R означает $(CH_3)_2$-, $(C_2H_5)_2$- или пиперидиногруппу. В кипящую суспензию 36 *г* Mg в 1000 *мл* абс. эфира пропускают CH_3Cl до полного превращения Mg, затем при размешивании и охлаждении медленно прибавляют 216 *г* III, через 15 час. переносят реакционную массу в смесь 200 *г* NH_4Cl и льда, извлекают эфиром, сушат экстракт над Na_2SO_4 и отгоняют эфир. Выделенный IV вносят в суспензию 45 *г* $NaNH_2$ в 500 *мл* толуола, прибавляют 125 *г* $(CH_3)_2NH \cdot HCl$, кипятят при размешивании 3 часа, выливают в воду, извлекают разб. HCl (к-той), подщелачивают кислый экстракт р-ром NaOH, извлекают Ia [R — $(CH_3)_2$] эфиром, сушат, отгоняют р-ритель и фракционируют в вакууме, собирая фракцию, т. кип. 150—155°/0,05 *мм*. Р-р Ia в сухом эфире нейтрализуют насыщ. р-ром HCl в эфире (избегая избытка к-ты) и сушат хлоргидрат Ia (т. пл. 128°) в вакууме над P_2O_5. Аналогично Ia, из IV и $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$, или IV и β-пиперидиноэтилхлорида получают Iб [R — $(C_2H_5)_2$], т. кип. 142—147°/0,02 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 138°, и Iв (R — остаток пиперидина), т. кип. 168—171°/0,05 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 175°. О. Ч.

9017 П. Способ получения оптически активных органических аминов. К а м и о, Т а к а м а ц у, О с е (光學的活性有機アミンの製造法. 上尾壓次郎, 高松秀二, 於勢眞輔), 大日本製藥株式會社, Дайнихон сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 4530, 30.06.55

Указанные амины, пригодные в качестве лекарственных средств, общей ф-лы R″—Ċ(OH)(X)—C(CH_3)—N(R)R′ (R и R′ — H, алкил, арил, аралкил или вместе с атомом N образуют гетероциклич. кольцо; R″ — фенил, циклогексил, арил или циклич. насыщ. остаток; X — H, насыщ. или ненасыщ. алифатич., карбоциклич. или гетероциклич. остаток), получают обработкой рацемич. аминокетонов общей ф-лы R‴—CO—CH(CH_3)—N(R)R′ (R‴ — фенил или арил) оптически активными к-тами или их производными в подходящем р-рителе и последующим гидрированием, или обработкой реагентами Гриньяра с одновременным восстановлением и алкилированием или арилированием. 16 *г* (±)-Ia (Ia — 1-фенил-2-метиламинопропанон-1; в дальнейшем буквой а обозначается соответствующий пропанон, б — пропанол и п — пропан) в 30 *мл* спирта обрабатывают 18 *г* *D*-α,α′-диметоксиянтарной к-ты (II) и выделяют 27 *г* кислой соли (—)-Ia с II, т. пл. 79—81° (из сп.). Аналогично из (±)-Ia и дибензоил-*D*-винной к-ты (III) получают нейтр. соль (—)-Ia с III, т. пл. 140° [разл., из воды (В) или сп.]; из (±)-IVa (IVa — 1-фенил-2-диметиламинопропанон-1) и II — кислую соль (+)-IVa с II, т. пл. 92—94°; из (±)-Va (Va — 1-фенил-2-бензилметиламинопропанон-1) и II — кислую соль (+)-Va с II, т. пл. 127—129°. 17 *г* (±)-IVa и 37 *г* III растворяют в 50 *мл* ацетона (А), при стоянии выпадает 46 *г* кислой соли (—)-IVa с III, т. пл. 148° (разл., из сп.). Из 17 *г* (±)-IVa и 21 *г* безводн. диацетил-*D*-винной к-ты (VI) в 50 *мл* этилаце-

тата (Э) получают 33 *г* кислой соли (—)-**IVa** с **VI**, т. пл. 154° (разл., из сп.). Из 17 *г* (±)-**IVa** и 20 *г* *D*-камфарной к-ты (**VII**) в 50 *мл* В получают 25 *г* кислой соли (—)-**IVa** с **VII**, т. пл. 86—87° (из В). 17 *г* (±)-**IVa** и 11,5 *г* *D*-камфарсульфокислоты (**VIII**) растворяют в 40 *мл* Э и отфильтровывают соль (—)-**IVa** с **VIII**, к фильтрату прибавляют 5,5 *г* **VIII** и выделяют дополнительное кол-во указанной соли, общий выход 36 *г*, т. пл. 101—103° (из Э). 25 *г* (±)-**Va** и 22 *г* безводн. **III** растворяют в 100 *мл* А, при стоянии выделяется 43 *г* кислой соли (—)-**Va** с **III**, т. пл. 133° (разл.). 23 *г* **VIII** растворяют в 50 *мл* В и 4 *г* NaOH, прибавляют р-р 18,5 *г* хлоргидрата (ХГ) (±)-**IXa** (**IXa** — 1-фенил-2-аминопропанон-1), после стояния выделяется соль (—)-**IXa** с **VIII**, из фильтрата выделяют дополнительное кол-во ее, кристаллизацией из спирта выделяют 26 *г* (—)-**IXa** с **VIII**, т. пл. 202,5° (разл. из сп.). 22 *г* (±)-**Xa** (**Xa** — 1-фенил-2-пиперидинопропанон-1) и 37 *г* **III** растворяют в 100 *мл* спирта, при стоянии выделяется 48 *г* кислой соли (+)-**Xa** с **III**, т. пл. 149° (разл.). 27 *г* кислой соли (—)-**Ia** с **II**, аналогичное кол-во ХГ (—)-**Ia** или нейтр. соли (—)-**Ia** с **III** каталитически восстанавливают в водн. или спирт. среде в присутствии Pt- или Pd-катализатора с присоединением 1 моля H_2, получают 13 *г* ХГ (—)-**Iб** (**Iб** — 1-фенил-2-метиламинопропанол-1), т. пл. 217—218°, [α] (в В) —34°. Аналогично из кислой соли (+)-**Xa** с **III** получают (+)-**Xб**, т. пл. 106—107°, [α] (в М; М-CH_3OH) +7,5°, ХГ, т. пл. 238° (разл.), [α] (в В) +8,5°. Соль (—)-**Ia** с **II**, **III** или HCl растворяют в CH_3COOH с прибавлением равного кол-ва конц. H_2SO_4 или конц. $HClO_4$ и при нагревании восстанавливают в присутствии Pd-катализатора, после присоединения 2 молей H_2, отфильтровывают катализатор, прибавленную к-ту нейтрализуют щелочью, отгоняют в вакууме CH_3COOH, разлагают соль обработкой остатка едкой щелочью, извлекают эфиром и перегонкой выделяют (+)-**Iп** (**Iп** — 1-фенил-2-метиламинопропан), выход 75%; ХГ, т. пл. 172°, [α] (в В) +16°. Аналогично из соли (—)-**IVa** с **III** или **VI**—**VIII** получают (+)-**IVв**, выход 70%, ХГ, т. пл. 182—183°, [α] (в В) +16°; из (+)-**Xa** — (—)-**Xп**, выход 70%, ХГ, т. пл. 199—201°, [α] (в В) —23°; из 5 *г* (—)-**Va** с поглощением 3 молей H_2 получают 2 *г* (+)-**Iп**. Аналогично при каталитич. восстановлении кислой соли (—)-**Ia** с **II** или нейтр. соли (—)-**Ia** с **III** в присутствии Pt или Pd с присоединением 5 молей H_2 получают (—)-1-циклогексил-2-метиламинопропан, выход 60%; ХГ, т. пл. 138—139°, [α] (в В) —15°. ХГ (—)-**Ia** каталитически восстанавливают в спирт. среде при нагревании в присутствии Pt, после присоединения 4 молей H_2 удаляют катализатор, отгоняют спирт и выделяют ХГ (—)-1-циклогексил-2-метиламинопропанола-1, выход 65%, т. пл. 201° (из эф.), [α] (в В) —12°. 46 *г* кислой соли (—)-**IVa** с **III**, HCl или другими к-тами в водн. или спирт. среде в присутствии Pt, Pd или Ni восстанавливают с присоединением 1 моля H_2, получают 15 *г* ХГ (—)-**IVб**, т. пл. 188—189° (из сп.), [α] (в В) —30°. Аналогично из кислой соли (+)-**IVa** с **II** получают (+)-**IVб**, ХГ, т. пл. 188—189°, [α] (в В) +30°. 43 *г* кислой соли (—)-**Va** с **III** или его ХГ восстанавливают в водн. или спирт. среде в присутствии Pd- или Ni-катализатора с присоединением 2 молей H_2, получают 14 *г* ХГ (—)-**Iб**. (—)-**Va** или его соль растворяют в CH_3COOH, прибавляют равное кол-во конц. $HClO_4$ и восстанавливают в присутствии Pd-катализатора с присоединением 1 моля H_2, катализатор удаляют, прибавляют рассчитанное кол-во р-ра KOH для связывания $HClO_4$, отделяют $KClO_4$, отгоняют в вакууме CH_3COOH, к остатку прибавляют р-р щелочи для разложения соли и выделяют (+)-псевдо-**Vб**, выход 80%, т. кип. 182°/5 *мм*, т. пл. 42—45°; ХГ, т. пл. 193—195°, [α] (в В) +93°. Из (—)-**Va** с присоединением 2 молей H_2 получают (+)-псевдо-**Iб**, выход 60%, т. пл. 117—118°, [α] (в сп.) +53°. Аналогично 26 *г* (—)-**IXa** в спирт. среде с присоединением 1 моля H_2 дают 10 *г* (—)-**IXб**, ХГ, т. пл. 170—172°, [α] (в В) —33°. Из 3 *г* **Ia** обработкой 0,4 *г* $LiAlH_4$ получают (—)-**Iб** и соответственной обработкой 3,2 *г* его ХГ. Аналогично из 3,5 *г* (—)-**IVa** получают 3,3 *г* (—)-**IVб**; из 5 *г* (—)-**Va** — 4,5 *г* (+)-псевдо-**Vб**, т. кип. 182°/5 *мм*, т. пл. 42—45°, ХГ, т. пл. 193—195°, [α] (в В) +93°; из 4 *г* (+)-**Xa** — 2,3 *г* ХГ (+)-**Xб** и 0,7 *г* ХГ (—)-псевдо-**Xб**, т. пл. 209—211°, [α] (в В) —62,5°. 3,5 *г* (—)-**Ia** при охлаждении и перемешивании прибавляют к реагенту Гриньяра, полученному из 14 *г* CH_3J и 2,5 *г* Mg в эфире, оставляют 16 час. стоять и обычной обработкой получают продукт, из которого получают 2,7 *г* (70%) ХГ (+)-1-фенил-1-метил-2-метиламинопропанола-1. иглы, т. пл. 209—210° (из сп. + эф.), [α] (в В) —19°; основание, масло, [α] (в М) +19,1°. Аналогично из (—)-**IVa** и CH_3MgJ получают (+)-1-фенил-1-метил-2-диметиламинопропанол-1, выход 82%, т. кип. 115—118°/8 *мм*, [α] (в М) +43°, ХГ, т. пл. 213—215° (разл., из сп. + эф.), [α] (в В) —10,8°; из (+)-**Xa** и CH_3MgJ — (—)-1-фенил-1-метил-2-пиперидинопропанол-1, выход 80%, т. кип. 132—137°/3 *мм*, [α] (в М) —19,2°, ХГ, т. пл. 208—209° (разл., из сп. + А), [α] (в В) +2°; из (+)-**Xa** и $C_6H_{11}MgBr$ получают (—)-1-фенил-1-циклогексил-2-пиперидинопропанол-1, выход 65%, т. кип. 173—175°/2 *мм*, [α] (в М) —20°; из (—)-**Va** и CH_3MgJ — (—)-1-фенил-1-метил-2-бензилметиламино-пропанол-1 (**XI**), выход 70%, т. кип. 148—149°/2 *мм*, [α] (в М) —15°; из (—)-**Va** и C_6H_5MgBr — (—)-1,1-дифенил-2-бензилметиламинопропанол-1 (**XII**), выход 60%, т. кип. 180—185°/0,3 *мм*, [α] (в М) —17°; из (—)-**Va** и $C_6H_{11}MgBr$ — (—)-1-фенил - 1-циклогексил - 2-бензилметиламинопропанол-1 (**XIII**), выход 65%, т. пл. 163—167°/0,09 *мм*, [α] (в М) —45°, ХГ, т. пл. 132—134° (разл., из А), [α] (в В) —50,8°. **XI** восстанавливают в спирт. HCl и получают ХГ (—)-1-фенил-1-метил-2-метиламинопропанола-1, выход 60%, иглы, т. пл. 209—210°, [α] (в В) —19°; основание, [α] (в М) +19°. Каталитич. восстановлением **XII** в толуоле получают (—)-1,1-дифенил-2-метиламинопропанол-1, выход 85%, т. кип. 143—145°/2 *мм*, [α] (в М) —27°, ХГ, т. пл. 210—212° (из сп. + А), [α] (в В) +21,6°; восстановлением **XIII** в толуоле — (+)-1-фенил-1-циклогексил-2-метиламинопропанол-1, выход 85%, масло [α] (в М) +25,6°, ХГ, т. пл. 260—262° (в сп.), [α] (в В) —1,6°.

С. Петрова

9018 П. Способ получения N-арилметилпроизводных аминоспиртов типа арил-1-этаноламин-2. Д о р н о в, Э й х х о л ь ц (Verfahren zur Herstellung von N-Arylmethyl-Derivaten von Aminoalkoholen des Aryl-1-äthanolamin-2-typus. D o r n o w A l f r e d, E i c h h o l t z H o r s t) [Dr. Alfred Dornow und Dr. Horst Eichholtz]. Пат. ФРГ 942512, 3.05.56

Указанные соединения, обладающие анестезирующими свойствами, получают р-цией фенил-1-этаноламина-2 (**I**) с бензальдегидом и последующим гидрированием. П р и м е р ы: 1. К смеси 3,5 *г* хлоргидрата **I**, 2,4 *г* бензальдегида в р-ре 0,8 *г* NaOH в 150 *г* спирта прибавляют 10 *г* $Pt/BaSO_4$ и гидрируют 1 час при 3 *ати*; катализатор отфильтровывают, спирт отгоняют в вакууме, к остатку прибавляют немного спирта, фильтруют от нерастворенного осадка, к фильтрату при кипении прибавляют воду до тех пор, пока не перестанет исчезать появляющееся при прибавлении воды помутнение. По охлаждении выпадают кристаллы $C_6H_5CHOHCH_2NHCH_2C_6H_5$ (**II**), т. пл. 102°, выход 3,2 *г* (72%). 2. Основание **I** сначала превращают в $C_6H_5CHOHCH{\cdot}N{\text -}CHC_6H_5$ (**III**), т. пл. 115—116°, затем 10,5 ч. **III** гидрируют в 200 ч. метанола при 3,4 *ат* в присутствии 0,5 *г* окиси Pt, фильтруют, к фильтрату прибавляют 8 *г* 38%-ной HCl и сгущают в вакууме;

остаток перекристаллизовывают из этилацетата-метанола, получая 8,5 ч. хлоргидрата II, т. пл. 227°, выход 81%. Ю. Вендельштейн

9019 П. Способ получения 1-фенил-2-амино-1,3-пропандиолов, а также их производных с заместителями в фенильном остатке. Коллонич (Verfahren zur Herstellung von 1-Phenyl-2-amino-1,3-propandiolen bzw. deren im Phenylrest substituierten Derivaten. Kollonitsch Janos) [Chinoin gyogyszer- és vegyészeti termékek gyára r. t. (Dr. Kereszty és Dr. Wolf)]. Австр. пат. 180563, 27.12.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 23, 5373 (нем.)]

Восстанавливают в производных 1-аминопропионовой к-ты общей ф-лы: $X.C_6H_4.CH(OR').CH(NH_2).COOR''$ группу COOR″ комплексными металлгидридами в CH_2OH-группу с последующим кислотным гидролизом заместителя R′ (R′ — алкил, циклоалкил, аралкил; R″ — H, алкил, циклоалкил, аралкил; X — H, NO_2, ациламино, NH_2, галоид, OH; 1-аминогруппа может иметь ацильное замещение). Хлоргидрат этилового эфира *dl-трео*-2-фенил-2-метокси-1-аминопропионовой к-ты растворяют в CH_3OH и смешивают с р-ром метилата Na. Образовавшийся эфир аминокислоты растворяют в эфире и в атмосфере сухого N_2 восстанавливают р-ром $LiAlH_4$ в эфире. После обработки получают *dl-трео*-1-фенил-1-метокси-2-аминопропанол-(3) (I) в виде бесцветного масла; N-*n*-нитробензоат, т. пл. 196—198°. Соединение I кипятят с конц. HBr 1 час и получают *dl-трео*-фенил-2-аминопропандиол-(1,3). О. М.

9020 П. Способ получения соли N-метил-N-(β-дифенилметоксиэтил)-1-фенил-2-аминопропанола-1 с дубильной кислотой. Уота, Танисаки (N-メチル-N-βジフェニルメトキシエチル-1-フェニル-2-アミノプロパノール-1のタンニン酸鹽の製造法. 卯尾田秀隆，谷崎太吉) [富山化學工業株式會社, Фудзи кагаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 5194, 27.07.55

Указанные компоненты (17,5 *г* и 6,8 *г*) растворяют в 30 *мл* спирта и 15 *мл* воды, соответственно; сливают р-ры, отгоняют спирт, отфильтровывают и промывают водой 14 *г* соли, т. пл. 89—90°. Соль не имеет вкуса и запаха, окрашена в желтоватый до оранжевого цвет и обладает аллергич. свойствами. С. Петрова

9021 П. Циклогексилфениламинопропанолы (Cyclohexylphenylamino propanols) [Burroughs Wellcome and Co. (Aust.) Ltd]. Австрал. пат. 167345, 12.04.56

L-1-циклогексил-1-фенил-3-пирролидинопропанол-1 получают из DL-1-циклогексил-1-фенил-3-пирролидинопропанола-1 путем оптич. расщепления и выделения L-изомера фракционной кристаллизацией в форме, не содержащей D-изомера. В частности, патентуются L-1-циклогексил-1-фенил-3-пирролидинопропанол-1, кислотные соли продуктов присоединения к нему, мето- и этио-четвертичные соли, не содержащие D-изомера.

В. Уфимцев

9022 П. *Трео*-Аминодиолы и промежуточные продукты для их получения. (Threo-aminodiols and intermediates therefor) [Boehringer & Soehne Ges., C. F.]. Англ. пат. 735454, 24.08.55

Трео-1,3-диоксаны общей ф-лы $O—CH(C_6H_5)—CH[N(R)X]—CH_2—O—C(R')R''$ (циклич.; R — H или алкил; R′ и R″ — H, алкил, арил, аралкил, алициклич. или гетероциклич. остаток или R + R″ совместно с атомом C в положении 2 диоксанового кольца образуют цикл; X — H или остаток карбоновой к-ты) и их соли получают по схеме: р-цией 5-галоид-6-фенил-2-R′,R″-1,3-диоксан с основанием общей ф-лы RNH_2 и обработкой синтезированного 5-аминопроизводного ацилирующим средством получают *трео*-2-ациламинопропандиол-1,3 общей ф-лы $C_6H_5—CHOH—CH[N(R)X']—CH_2OH$, после чего подвергают гидролизу (X′ — остаток карбоновой к-ты). Расщепление при помощи активной к-ты может предшествовать стадии ацилирования. Гидролиз проводят разб. минер. или органич. к-той, а в некоторых случаях спирт. р-ром HCl. Приведены следующие примеры: а) спирт. р-р 2,6-дифенил-5-бром-1,3-диоксана насыщают NH_3 и нагревают в автоклаве с образованием основного бромгидрата *трео*-2,6-дифенил-5-амино-1,3-диоксана, который бензоилируют C_6H_5COCl в пиридине, полученный продукт гидролизуют при нагревании со спирт. р-ром HCl, получая *dl-трео*-1-фенил-2-бензамидопропандиол-1,3; б) 2,2-диметил-5-бром-6-фенил-1,3-диоксан образует тот же конечный продукт при аналогичной обработке при проведении 1-й стадии в CH_3OH в качестве р-рителя; вместо спирт. р-ра HCl можно применять разб. CH_3COOH; в) как в б), но вместо спирт. р-ра HCl берут разб. CH_3COOH; г) 2,2-диметил-5-бром-6-фенил-1,3-диоксан нагревают в автоклаве с NH_3 в 80%-ном спирте, полученный амин ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в пиридине и C_6H_6, стоянием продукта с водно-спирт. HCl получают *dl-трео*-1-фенил-2-ацетиламинопропандиол-1,3; д) *трео*-2,2-диметил-5-амино-6-фенил-1,3-диоксан обрабатывают $Cl_2CHCOCl$ в пиридине и C_6H_6, полученный продукт гидролизуют разб. CH_3COOH до *dl-трео*-1-фенил-2-дихлорацетиламинопропандиола-1,3; е) обработкой 2,2-диметил-5-бром-6-фенил-1,3-диоксана в автоклаве спирт. р-ром NH_2CH_3 получают *трео*-2,2-диметил-5-метиламино-6-фенил-1,3-диоксан, который обрабатывают $Cl_2CHCOCl$ или CH_3COCl, а затем гидролизуют с образованием *dl-трео*-2,2-диметил-5-дихлорацетил (или ацетил)-метиламинопропандиола-1,3; вместо $Cl_2CHCOCl$, пиридина и C_6H_6 можно применять $Cl_2CHCOOCH_3$ и CH_3OH, а гидролиз осуществлять путем стояния с водноспиртовым р-ром HCl; ж) 2,2-пентаметилен-5-бром-6-фенил-1,3-диоксан обрабатывают в автоклаве NH_3 в присутствии 80% C_2H_5OH, а затем $Cl_2CHCOCl$ (в пиридине и C_6H_6); з) *dl-трео*-2,2-диметил-5-амино-6-фенил-1,3-диоксан расщепляют на оптич. изомеры при помощи *d*-винной к-ты. 2,2-пентаметилен-5-бром-6-фенил-1,3-диоксан получают кипячением 1-фенил-2-бромпропандиола-1,3 с циклогексаноном и *n*-толуолсульфокислотой в C_6H_6.

В. Уфимцев

9023 П. Способ получения β-диалкиламиноэтилбензгидриловых эфиров. Вундерлих (Verfahren zur Herstellung von β-Dialkylaminoäthylbenzhydryläthern. Wunderlich Helmut). Пат. ГДР 12191, 8.10.56

β-Диалкиламиноэтилбензгидриловые эфиры (I) общей ф-лы $R^1R^2CHOCH_2CH_2NR^3R^4$ (R^1 и R^2 — предпочтительно ароматич. радикалы. R^3 и R^4 — низшие алкилы) применяют в терапии в виде хлоргидратов и солей с теофиллином в качестве антиаллергич., антигистаминных и спазмолитич. средств. I получают р-цией галоидных соединений общей ф-лы R^1R^2CHR (R — галоид) с молекулярным кол-вом β-диалкиламиноэтанолов при 120—150°, без применения особых р-рителей и добавления связывающих к-ту средств. Синтез проводят, исходя из бензальдегида (II), без выделения и очистки промежуточных продуктов. Примеры: 1. К 327 *г* бензгидрилхлорида (III) в течение 20—30 мин. при 140° прибавляют по каплям 144 *г* диметиламиноэтанола (IV), не вошедший в р-цию III отгоняют в вакууме; застывшую при охлаждении массу кристаллизуют из изопропанола и получают с выходом 80% теоретич. хлоргидрат бензгидрилдиметиламиноэтилового эфира (V), т. пл. 160—161°. 2. Смесь 327 *г* III и 144 *г* IV нагревают 30 мин. при 140°, охлаждают до 60°, размешивают с 500 *мл* полуконц. р-ра NaOH и 500 *мл* воды, верхний слой перегоняют (148—153°/1 *мм* или 150—156°/2 *мм*), получают 330—340 *г* V. 3. К реактиву Гриньяра, полученному из 192 *г* стружек Mg, 1200 *г* бромбензола и 3 *л* эфира прибавляют р-р 636 *г* II в 600 *мл* эфира и кипятят 45 мин., по

охлаждении медленно прибавляют 1800 *мл* лед. воды и 1600 *мл* HCl (1 : 1) при размешивании, эфирный слой промывают 1,5 *л* воды, эфир отгоняют, к остающемуся бензгидролу прибавляют по каплям 1 *кг* $SOCl_2$, кипятят 2 часа, избыток $SOCl_2$ отгоняют (под конец в вакууме), оставшийся III нагревают до 140° и прибавляют при размешивании 540 *г* IV, через 1 час охлаждают до 50—70°, прибавляют 1600 *мл* полуконц. р-ра NaOH и 800 *мл* воды, по отделении органич. слоя последний перегоняют при давл. 1—3 *мм* и собирают 920 *г* V (148—158°). Выход 61% теоретич. на исходный II. Н. Эвергетова

9024 П. Способ получения основных *бис*-N-фенилуретанов. Р у ш и г, Ш т е й н, А у м ю л л е р, М е й к с н е р (Verfahren zur Herstellung von basischen Bis-N-phenylurethanen. R u s c h i g H e i n r i c h, S t e i n L e o n h a r d, A u m u l l e r W a r t e r, M e i x n e r W i l l i) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Bruning]. Пат. ФРГ 949947, 27.09.56

Патентуются новые местно анестезирующие (особенно при поверхностной анестезии) чрезвычайно малотоксичные, основные *бис*-N-фенилуретаны, и способ их получения р-цией *бис*-(оксиалкил)-аминов общей ф-лы $RN(R^1OH)R^2OH$ (R — низший алкил, циклоалкил или бензил, R′ и R″ — алифатич. углеводородные остатки, предпочтительно с 2—5 атомами С) с по меньшей мере 2 молями фенилизоцианата (I), или р-цией N-бензил-*бис*-(оксиалкил)-аминов общей ф-лы $C_6H_5CH_2N(R'OH)R''OH$ (R′ и R″ — имеют указанные выше значения) с по крайней мере 2 молями I, удалением из продуктов р-ции бензила каталитич. гидрированием и алкилированием или циклоалкилированием получаемых диалканоламин-*бис*-фенилуретанов. В качестве *бис*-(оксиалкил)-аминов применяют замещ. у азота *бис*-II (II — β-оксиэтиламин), напр. метил-II, этил-II, пропил-II, изопропил-II, бутил-II, изобутил-II, циклогексил-II, бензил-II, метил-*бис*-(β- и γ-оксипропил)-амины, бензил-*бис*-(β-окси-β-метилгептил)-амин или бензил-*бис*-(β-окси-β-метилбутил)-амин. П р и м е р ы: а) нагреванием 2 часа на водяной бане смеси 11,9 *г* метил-II и 23,8 *г* I, обработкой реакционной массы эфиром и осаждением спирт. р-ром HCl, получают мазеобразное производное диэтилоламин-*бис*-фенилуретана (III) — хлоргидрат N-метил-III, который через некоторое время закристаллизовывается, т. пл. 193—194° (из сп.), выход 11,9 *г*. Аналогично получены из бутил-II и I хлоргидрат N-бутил-III, т. пл. 131—132° (из сп.); из изопропил-II и I хлоргидрат N-изопропил-III, т. пл. 181° (из изопропанола); из бензил-II и I сульфат N-бензил-III, т. пл. 143—144° (из сп.); из этил-II и I хлоргидрат этил-III, т. пл. 157—159° (из CH_3OH-эфира). б) 37 *г* сульфата N-бензил-III растворяют в 300 *мл* CH_3OH и гидрируют при 60° в присутствии Pd, фильтруют горячим, упаривают и получают с хорошим выходом сульфат III, т. пл. 189° (разл.), т-ра плавления хлоргидрата III 212° (разл.). Аналогично гидрируют основание III в присутствии 30%-ного спир. р-р CH_2O и скелетного Ni при 40—50° и получают после нейтр-ации спирт. р-ром HCl хлоргидрат N-метил-III, т. пл. 193—194° (из. сп.). Ю. Вендельштейн

9025 П. Способ получения 2-галоид-6-метиланилидов жирных кислот, замещенных основными группами, и их солей (Verfahren zur Herstellung von neuen, basisch substituierten Fettsäure-2-halogen-6-methylaniliden und ihren Salzen) [Cilag A.-G.] Австр. пат. 180261; 25.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 15, 3438 (нем.)]

2-галоид-6-метиланилиды жирных к-т общей ф-лы *o,o*-CH_3, $Y{-}C_6H_3{-}N(R)COR'X$ (I) и их соли (R — Н или низший алкил: R′ — алкил с ⩾ 2 атомами С; X — остаток вторичного основания; Y — Cl или Br) получают присоединением вторичных оснований общей ф-лы XH по двойной связи соответствующих 2-галоид-6-метиланилидов ненасыщ. жирных к-т, содержащих α,β- или β,γ-двойную связь, в частности, в присутствии четвертичных аммониевых оснований. Полученные таким образом I переводят в их соли. Р-цией 2-хлор-6-метиланилина и хлорангидрида метакриловой к-ты получают 2-хлор-6-метиланилид этой к-ты, т. пл. 100—102°. 2-хлор-6-метиланилид кротоновой к-ты и $NH(CH_3)_2$ нагревают в автоклаве 20 час. при 140—150°, при дальнейшей переработке получают хлоргидрат 2-хлор-6-метиланилида β-диметиламиномасляной к-ты. Аналогично при р-ции 2-хлор-β-метиланилида акриловой к-ты с $NH(C_2H_5)_2$ получают 2-хлор-6-метиланилид β-диэтиламинопропионовой к-ты. Получаемые I обладают местным анестезирующим действием. В. Уфимцев

9026 П. Способ получения хлоргидрата β-диэтиламиноэтиламида *п*-аминобензойной кислоты путем электрохимического восстановления. К у р а н а р и (電解還元に依るβ- ヂエチルアミノエチルパラーアミノ安息香酸アミド鹽酸鹽の製造方法. 倉成雅夫) [中外製薬株式會社, Тюгай сэйяку, кабусики кайся]. Японск. пат. 5973, 26.08.55

Хлоргидрат β-диэтиламиноэтиламида *п*-аминобензойной к-ты (I) получают электрохим. восстановлением р-ра хлоргидрата β-диэтиламиноэтиламида *п*-нитробензойной к-ты (II) в водн. HCl, в некоторых случаях с прибавлением $SnCl_2$ для повышения электропроводности. В качестве катодной жидкости применяют р-р 15 *г* II в 200 *мл* 5%-ной HCl, диафрагмой отделяют анодную жидкость — 10—20%-ную H_2SO_4, в качестве катода применяют Sn, в качестве анода — окись Pb, полученную при пропускании электрич. тока при плотности тока от 1 до 2—3 *а/дм²*, электролиз ведут при т-ре ∼ 60° при мощности тока ∼8 *а/час*. По окончании электролиза отделяют катодную жидкость, концентрируют в вакууме, сильно подщелачивают, извлекают этилацетатом и перегонкой при 215—220°/2—3 *мм* выделяют 10,2 *г* основания I, выход 88%; из него получают 9,2 *г* хлоргидрата I, выход 68%, т. пл. 167—168°. Аналогично из 20 *г* II, 200 *мл* 5%-ной HCl и 5 *г* $SnCl_2$ при мощности тока ∼ 11 *а/час* получают 13 *г* основания I, выход 84%; из него получают 11,3 *г* хлоргидрата I, выход 63%. В. Уфимцев

9027 П. Способ получения производных бензотетроновой кислоты. Р о с и ц к и й (Process of manufacturing derivatives of the benzotetronic acid. R o s i c k ý J a n) [Spojené farmaceutické závody národní podnik]. Канадск. пат. 514902, 19.07.55

Производные бензотетроновой к-ты получают конденсацией ее с низшим алкиловым эфиром глиоксиловой к-ты (в частности, в присутствии р-рителя). Продукт конденсации может быть очищен растворением в щел. р-ре, осаждением путем подкисления и перекристаллизацией. В частности, патентуются низшие алкильные эфиры 3,3′-карбоксиметилен-*бис*-4-(оксикумарина). В. Уфимцев

9028 П. Способ получения антикоагулянтов. Ф у ч и к, Ш а р г а н (Verfahren zur Herstellung von Anticoagulanten. F u c i k K a r e l, S a r h a n J a r o s l a v) [SPOFA, spojene farmaceutické závody, národní podnik]. Пат. ГДР 12546, 2.01.57

Конденсируют 4-оксикумарин (I) с алкилмеркаптоацеталем или полуацеталем, или алкилмеркаптоальдегидом, или бисульфитным соединением его. Кипятят 70 *г* меркаптида Na с 152,5 *г* монохлорацеталя в спирте или метаноле, отфильтровывают NaCl, отгоняют р-ритель, верхний слой отделяют и перегоняют. Получают 90—95% метилмеркаптоацеталя (II), т. кип. 191°/760 *мм*, 76°/11 *мм*. Смешивают 1,7 *г* II, 1 *мл* конц. HCl, 3,2 *г* I в 350 *мл* воды, выделяется маслянистый

продукт, застывающий при охлаждении, отделяют, перекристаллизовывают из разб. (1 : 4) CH_3COOH, собирают 2,7 *г* 1-(4-оксикумаринил-3)-1-(2-оксихромонил-3)-2-S-метилтиоэтана (III). Растворяют 3,2 *г* I в 50 *мл* кипящей разб. (1 : 4) CH_3COOH и при кипении прибавляют 1,7 *г* II. Получают 2.8 *г* III. Антикоагулирующее действие наступает быстро и скоро проходит. О. Магидсон

9029 П. Способ получения 5-нитро-2-фурилкетона. Ябута, Нисида (5-ニトロ-2-フリルケトンの製度法. 藪田貞治郎, 西田壽美) [株式會社科學研究所, Кабусики кайся кагаку кэнкюсё]. Японск. пат. 4534, 30.06.55

Реакцией хлорангидрида 5-нитрофуран-2-карбоновой к-ты (I) с Mg-соединением диэтилового эфира малоновой к-ты (II) ф-лы $C_2H_5OMgCH(COOC_2H_5)_2$ и подкислением разб. к-той получают диэтиловый эфир 5-нитро-2-фурилметилкетонмалоновой к-ты (III) ф-лы $O_2N—C_4H_2O—COCH(COOC_2H_5)_2$, затем выделенный III кипятят с разб. минер. или органич. к-той, после чего выделяют полученный 5-нитро-2-фурилметилкетон (IV) ф-лы $O_2N—C_4H_2O—COCH_3$. К 5 *г* Mg прибавляют 5 *мл* чистого C_2H_5OH, 0,5 *мл* CCl_4 и 150 *мл* эфира, затем приливают по каплям смесь 85 *г* диэтилового эфира малоновой к-ты и 20 *г* чистого C_2H_5OH; при этом получают II, к которому постепенно приливают р-р 30 *г* I в 60 *г* эфира и медленно перемешивают ~2 часа при 20—25°, получают Mg-соединение III ф-лы $[O_2N—C_4H_2O—COCH(COOC_2H_5)_2]_2Mg$. Затем подкисляют разб. H_3PO_4 (р-р 25 *г* конц. H_3PO_4 в 200 *мл* воды) при сильном размешивании, полученный III извлекают эфиром и из экстракта удаляют р-ритель; к остатку прибавляют 70 *мл* разб. H_3PO_4 (20 *мл* конц. H_3PO_4 и 50 *мл* воды) и кипятят 5 час. Реакционную смесь выливают в воду, выпавшие кристаллы отфильтровывают, обрабатывают р-ром 10 *г* соды в 200 *мл* воды при нагревании, по охлаждении отфильтровывают и промывают кристаллы ледяной водой, после чего кристаллизацией из CH_3OH или C_2H_5OH выделяют 14,3 *г* IV, выход 50%, т. пл. 78—78,5°. Приведен также пример получения IV в аналогичных условиях с применением в качестве среды для р-ции с Mg-органич. соединением хлорбензола вместо эфира. Приведены данные о растворимости и антибактериальной активности IV. В. Уфимцев

9030 П. Дихлорстирилпиридиниевые соединения. Финкелстейн (Dichlorostyrylpyridinium compounds. Finkelstein Jacob) [Hoffmann — La Roche Inc.]. Пат. США 2742463, 17.04.56

Дихлорстирилпиридиниевые соли получают конденсацией четвертичных солей α- и γ-пиколинов с дихлорбензальдегидом в абс. спирте в присутствии пиперидина или же кипятят пиколин в уксусном ангидриде с дихлорбензальдегидом и полученный дихлорстирилпиридин переводят в четвертичную соль. Р-р 20 *г* иодметилата α-пиколина (I) и 15 *г* 3,5-дихлорбензальдегида в 50 *мл* абс. спирта, содержащего 3 *мл* пиперидина, кипят 2 часа, выпадает 1-метил-2-(3,5-дихлорстирил)-пиридинийиодид, т. пл. 250—252° (из CH_3OH). Смесь 13,4 *г* I, 10 *г* 2,3-дихлорбензальдегида кипятят 16 час. в 70 *мл* CH_3OH + 3 *мл* пиперидина, выделяют 1-метил-2-(2,3-дихлорстирил)-пиридийиодид, т. пл. 236—238° (из CH_3OH). Далее описаны (Д — дихлорстирилпиридинийиодид, т. пл.): 1-метил-2-(2,4-Д), 200—203; 1-метил-2-(2,5-Д), 195—197; 1-метил-2-(2,6-Д), 217—220°; 1-метил-2-(3,4-Д), 226—231°; 1-метил-4-(3,4-Д), 267—274°; 1-метил-4-(2,3-Д), 320—322°; 1-метил-4-(2,5-Д), 265—267°; 1-метил-4-(2,4-Д), 231—235°; 1-метил-4-(2,6-Д), 236—240°; 1-метил-4-(3,5-Д), 277—283°; 1-этил-4-(2,4-Д), 198—200°; 1-этил-2-(2,5-Д), 158—159°. Нагревают при 135—140° 24 часа смесь 93 *г* α-пиколина и 165 *г* *н*-гексилбромида, охлаждают, обрабатывают эфиром и оставляют на ночь в рефрижераторе, фильтруют и сушат бромгексилат α-пиколина (II) при 60°. Смесь 25,8 *г* II, 17,5 *г* 3,4-дихлорбензальдегида кипятят 1,5 часа в 70 *мл* CH_3OH + 3 *мл* пиперидина, получают 1-*н*-гексил-2-(3,4-Д), 231—235°. Аналогично из бромоктилата α-пиколина получают 1-*н*-октил-2-(2,5-Д), т. пл. 97—99°. Противоглистные и амебоцидные средства. О. Магидсон

9031 П. Производные пиримидина (Pyrimidine compounds) [Soc. des Usines Chimiques Rhonepoulenc]. Англ. пат. 730539, 25.05.55

Патентуемые 2-амино- и 2-ацетиламино-4-хлор-5-(4′-хлорфенил)-этилпиримидины получают хлорированием соответствующих 4-оксипроизводных по известным методам замещения оксигруппы на Cl, напр., при нагревании с $POCl_3$. В. Уфимцев

9032 П. Получение замещенных пиримидонов. Лейси (Manufacture of substituted pyrimidones. Lacey Richard N.) [The Distillers Co. Ltd]. Канадск. пат. 523937, 17.04.56

Способ состоит во взаимодействии дикетена с аминосоединением общей ф-лы NH=CR‴NHR (R‴ — алкил, арил, —NHR′ или —SR″, R — H, алкил или арил, R′ — H или алкил, а R″ — алкил), в присутствии разбавителя и щел. в-ва, при т-ре от —10° до 60°. Н. Э.

9033 П. Производные 2-амино-4-пиримидинола. Рориг, Николсон (New 2-amino-4-pyrimidol derivatives. Rorig Kurt J., Nicholson Robert T.) [G. D. Searle & Co.]. Пат. США 2710867, 14.06.55

Патентуются применяемые в качестве лекарственных средств производные 2-амино-4-пиримидинола ф-лы N=C(OH)CR=CXN=CNH₂ (I), где X — фурил, тиенил или пиридил, R — алкил или алкенил. Смесь этилового эфира 2-(2-теноил)-пропионовой к-ты (в дальнейшем в скобках указаны кол-ва в-в в весовых частях) (600) и гуанидин карбоната (265) в 1500 ч. спирта кипятят 8 час., охлаждают, обрабатывают твердым CO_2, осадок переносят в кипящую воду, фильтруют и получают I (R — CH_3X — 2-тиенил), т. пл. 293—294°. Аналогично этиловый эфир 2-теноил-4-пентеновой к-ты с гуанидин карбонатом в спирте дает I (R — аллил, X — 2-тиенил); этиловый эфир 2-фуроилуксусной к-ты 199, гуанидин карбонат (104) и C_2H_5OH 570 ч. дают I (R — H, X — 2-фурил), т. пл. 315—325° (разл.). Этиловый эфир 2-(2-фуроил)-пропионовой к-ты (из 2-фуроилуксусной к-ты, Na, C_2H_5OH и CH_3J (470) гуанидинкарбоната (227) и C_2H_5OH 1200 ч. дают I (R — CH_3, X — 2-фурил), т. пл. 290—291° (разл.). I (R — C_3H_7, X — 2-фурил) получен из этилового эфира 2-(2-фуроил-пентановой к-ты (110) с гуанидин карбонатом (45) в (250 ч.) C_2H_5OH. Этиловый эфир 2-(2-пиколиноил)-пропионовой к-ты (из этилового эфира пиколиноилуксусной к-ты и CH_3J в C_2H_5OH) (402), гуанидин карбоната (180) и C_2H_5OH 1000 ч. кипятят 8 час., охлаждают, фильтруют, продукт промывают кипящей H_2O, получают I (R — CH_3, X — 2-пиридил), т. пл. 283—284° (разл.); I (R — CH_3, X — 3-пиридил), т. пл. 282—284° (разл.); I (R — CH_3, X — 4-пиридил), т. пл. 315—316° (разл.). Полученные соединения применяются в качестве сердечнососудистых и диуретич. средств. М. Брауде

9034 П. Способ получения пирролинонов. Лейси (Verfahren zur Herstellung von Pyrrolinonen. Lacey Richard Norman) [The Distillers Co. Ltd]. Пат ФРГ 945237, 5.07.56

Пирролиноны общей ф-лы $R^1(R^2)C—N(R^3)—CO—C(COCH_3)=C(OH)$ (R^1,R^2 и R^3 — арил, аралкил, низший алкил, алициклич. группа или H) получают р-цией эфиров N-монозамещ. α-аминокарбоновых к-т

с дикетеном, после чего полученный амид ацетоуксусной к-ты общей ф-лы $R^1(R^2)C(COOR^4)-N(R^3)-CO-CH_2COCH_3$ (R^1,R^2,R^3 имеют вышеуказанное значение, R^4 — низший алкил) обрабатывают конденсирующими средствами по Кляйзену в присутствии органич. р-рителя при нагревании. Р-р 42 ч. хлоргидрата глицинэтилового эфира в 80 объемн. ч. теплого спирта обрабатывают р-ром Na-этилата (6,9 ч. Na в 80 объемн. ч. спирта), смесь при размешивании быстро охлаждают и отфильтровывают NaCl. К полученному спирт. р-ру этиламиноацетата в течение 20 мин. прибавляют 26 ч. дикетена при т-ре <5°, 1 час размешивают при 20°, в вакууме удаляют р-ритель и твердый остаток извлекают эфиром, упариванием эфирного экстракта выделяют 49 ч. неочищ. этилового эфира ацетилацетаминоуксусной к-ты, выход 87%, т. пл. 45° (после кристаллизации из эфира, т. пл. 49—50°). Р-р 49 ч. этого (неочищ.) эфира в 100 ч. C_6H_6 нагревают до кипения с р-ром Na-метилата (7 ч. Na в 80 объемн. ч. CH_3OH), после 16-час. стояния промывают взбалтыванием со 100 ч. воды, еще дважды промывают водой (по 50 *мл*), затем соединенные водн. вытяжки подкисляют 16 ч. конц. H_2SO_4 и несколько раз извлекают эфиром. Эфирный экстракт промывают р-ром NaCl и удалением эфира выделяют 4-окси-3-ацетил-Δ^3-пирролинон-2, выход 76%, т. пл. 155° (из ацетона + петр. эф.); динитрофенилгидразон, т. пл. 229° (разл.); фенилгидразон, т. пл. 191—192°. Аналогично из этилового эфира α-аланина получают 5-метил-4-окси-3-ацетил-Δ^3-пирролинон-2, т. пл. 115—116° (из этилацетата + петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон, т.пл. 223° (разл., из водн. CH_3COOH); из N-фениламиноэтилацетата — 1-фенил-4-окси-3-ацетил-Δ^3-пирролинон-2, т. пл. 148° (из сп.); фенилгидразон, т. пл. 198—199°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 263° (разл.). Некоторые полученные пирролиноны обладают ценными терапевтич. свойствами.

В. Уфимцев

9035 П. Пиразолоновые производные, в частности, моноалкильные или моноарильные эфиры дикарбоновых кислот производные 1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолона-5. Шёллер, Йонас (Pyrazolone derivatives and more particularly dicarboxylic acid monoalkyl or monoaryl ester derivatives of 1-phenyl-2.3-dimethyl-4-amino 5-pyrazolone. Schoeller Walter, Jonas Johann) [Hilfsgemeinschaft zur Linderung der Not]. Канадск. пат 518984, 29.11.55

Моноалкильные или моноарильные эфиры дикарбоновых к-т амидопроизводных 1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолона-5 получают р-цией последнего с монохлорангидрид-моно-(алкил или арил)-эфирами дикарбоновых к-т. В частности, патентуются 1-фенил-2,3-диметил-4-(аминосукцинмонометиловый эфир)-пиразолон-5 и 1-фенил-2,3-диметил-4-(N-метиламиносукцинмонометиловый эфир)-пиразолон-5. В. Уфимцев

9036 П. Способ получения производных 1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолона-5. Тонутти, Шёллер, Йонас (Verfahren zur Herstellung von Derivaten des 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolons. Tonutti Emil, Schoeller Walter, Ionas Johann). Пат. ФРГ 903817, 11.02.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 22, 5133 (нем.)]

Производные 1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолона-5 (I) с жаропонижающими свойствами получают действием на I моногалоидными соединениями эфиров диалкил- или диаралкилфосфорной к-ты и одновременной нейтр-цией метанольным р-ром щел. ацетата или избытком I образующегося галоидного водорода. В качестве конденсирующих средств применяют третичные основания, особенно пиридин или триэтиламин. Напр., взаимодействием I с хлорангидридом диметилового эфира фосфорной к-ты, ацетатом Na и NaOH в метаноле получают N-диметиловый эфир фосфорной к-ты — I, т. пл. 186—187°, аналогично получают N-диэтиловый эфир фосфорной к-ты — I, т. пл. 122°; N-дипропиловый эфир фосфорной к-ты — I, т. пл. 116°; N-дибутиловый эфир фосфорной к-ты — I, т. пл. 111—112°; N-диизоамиловый эфир фосфорной к-ты — I, т. пл. 89—91°.

Ю. Вендельштейн

9037 П. Способ получения сложных моноалкильных и моноарильных эфиров 1-фенил-2,3-диметил-4-ацилмоноамидопиразолона-5, у которого ацил является остатком дикарбоновой кислоты. Йонас (1-フエニール-2,3-ヂメチール-4-ヾミノ-5-ピラゾロンの酸アミド様ヂカルボン酸モノアルキール或はーモノアリルーエステル誘導體の製法. ヨナスヤノス, ショエレルワルテル [Вальтер Шёллер]). Японск. пат. 629, 4.02.54

Указанные сложные эфиры получают р-цией 1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолона-5 (I) с галоидангидридами моноэфиров дикарбоновых к-т. 40,6 *г* I и 15,2 *г* $CH_3OOC(CH_2)_2COCl$ (II) в течение 1 часа перемешивают в абс. C_6H_6, затем кипятят 30 мин., охлаждают и отфильтровывают хлоргидрат I, испаряют в вакууме C_6H_6, по охлаждении фильтруют и осадок несколько раз промывают абс. эфиром, получают 19,8 *г* 1-фенил-2,3-диметил-4-(амино-N-сукцинилмонометилового эфира)-пиразонола-5, т. пл. 175—177°. Аналогично получают моноэтиловый эфир, т. пл. 155—161°, и монобутиловый эфир, т. пл. 135—138°. Кроме того, из 1-фенил-2,3-диметил-4-метиламинопиразолона-5 и II получают 1-фенил-2,3-диметил-4-(N-метиламино-N-сукцинилмонометилового эфира)-пиразолона-5, т. пл. 130—131°. Т. Петрова

9038 П. Способ получения производных диалкилксантина. Ладенбург, Дьюсел, Фанд (Verfahren zur Herstellung von Dialkylxanthinabkömmlingen. Ladenburg Kurt, Duesel Bernard Francis, Fand Theodore Ira) [Nepera Chemical Co Inc.]. Пат. ФРГ 946543, 2.08.56

Производные диалкилксантина получают р-цией диалкилсантина, который может быть замещен в положении 8 Cl, Br или нитрогруппой, с четвертичной аммониевой солью, разлагающейся с образованием свободного четвертичного аммониевого основания и летучего продукта разложения; при этом происходит взаимодействие диалкилксантина с образующимся четвертичным аммониевым основанием. В частности указано: а) проведение р-ции в р-рителе (напр., в водн. р-ре) и отделение полученного продукта конденсации от р-рителя; б) применение в качестве диалкилксантина теофиллина (I), 8-бромтеофиллина или 8-нитротеофиллина, а в качестве четвертичного аммониевого соединения — легко разлагающейся соли холина [напр., бикарбоната холина (II)]. 18 ч. I прибавляют к 37,8 ч. водн. 47%-ного II и при размешивании нагревают при 80—90° до полного растворения и окончания выделения CO_2, в вакууме при 50—55° удаляют ∼ 15 ч. воды, прибавляют 80 ч. изопропилового спирта и при т-ре ∼ 40° удаляют воду, в виде азеотропной смеси с изопропиловым спиртом, остаток охлаждают до 5°, отфильтровывают и промывают изопропиловым спиртом холинтеофиллинат, выход 90,5%. Аналогично из 25,9 ч. 8-бромтеофиллина получают холин-8-бромтеофиллинат, выход ∼ 90%. Смесь 85 ч. I и ∼ 92 ч. изопропилового спирта нагревают до 60°, при размешивании приливают 178,5 ч. водн. 48,5%-ного р-ра II и размешивают ∼ 30 мин., охлаждают до ∼ 40° и при т-ре массы < 65° отгоняют 150 ч. азеотропной смеси изопропилового спирта с водой, прибавляют 100 ч. изопропилового спирта и отгоняют еще 75 ч. азеотропной смеси, азеотропную перегонку повторяют еще несколько раз до удаления воды, остаток охлаждают до 5° и выделяют холинтеофиллинат, выход 94% (сушка при т-ре < 80°). Смесь 102 ч. 8-нитротеофиллина и 92 ч. изопропилового спирта нагревают до 60°,

прибавляют 178,5 ч. водн. 48,5%-ного р-ра II и размешивают 30 мин. Прибавляют 30 ч. C_6H_6 и отгоняют воду в виде тройного азеотропа с изопропиловым спиртом и C_6H_6, причем по охлаждении азеотроп разделяется на 2 слоя: органич. слой возвращают в процесс, а нижний водн. слой удаляют; получают холин-8-нитротеофиллинат, выход 94%. Получаемые по этому способу продукты применяют для терапевтич. целей; они не содержат или содержат очень мало примеси минер. солей. В. Уфимцев

9039 П. 8-Галоидксантиновые соли органического основания и способ их получения. Кьюсик (Process of preparing an 8-haloxanthine salt of an organic base and the 8-haloxanthine salts desulting from said process. Cusic John W.) [G. D. Searle and Co.]. Канадск. пат. 513993, 21.06.55

Патентуются соли 8-галоидксантина (напр., 8-галоидтеофиллина), содержащего атом Н в положении 7, и органич. основания общей ф-лы RN—CH_2—CH_2—N(—CHR′R″)—CH_2—CH_2 (I) (R — низший алкил, R′ и R″ — монокарбоновые ароматич. радикалы) и способ их получения р-цией 8-галоидксантина с не менее чем 1 *экв* I в горячем инертном, смешивающемся с водой органич. р-рителе и выделением образующейся соли. В частности, патентуется соль 8-хлортеофиллина и 1-(*п*-метоксибензгидрил)-4-метилпиперазина. Н. Эвергетова

9040 П. Способ получения замещенных 2-иминотиазолидинов. Альберт (Verfahren zur Herstellung von substituierten 2-Iminothiazolidinen. Albert Walter) [Knoll A.-G. Chemische Fabriken]. Пат. ФРГ 942027, 26.04.56

Замещенные 2-иминотиазолидины общей ф-лы S—C(=NH)—N(R″)—CH(R′)—CHR (R — арил; R′ и R″ — алкил) получают сплавлением замещ. аминоспиртов общей ф-лы R—CHOH—CH (R′)—NHR″ (R, R′, R″ имеют вышеуказанное значение) или их солей при 180—250° с тиомочевиной. 10,1 *г* хлоргидрата d,l-эфедрина с 12,9 *г* тиомочевины нагревают 90 мин. при 200—210° (с выделением газов), по охлаждении при сильном размешивании выливают в воду, получают родангидрат 2-амино-3,4-диметил-5-фенилтиазолидина, выход 71%, т. пл. 192°. В. Уфимцев

9041 П. Способ получения производных тиазолия. Ямада, Фудзита, Йонэда (チアゾリウム化合物の製造法. 山田俊一，藤田公司，米田直人) [田邊製薬株式會社, Ганабэ сэйяку кабусики кайся]. Японск. пат. 4782, 3.08.54

Окислением H_2O_2 N-(2′-R-4′-аминопиримидил-5′-метил)-4-метил-5-(β-оксиэтил)-тиотиазолона-2 (I), где R — алкил, в присутствии катионообменной и анионообменной смол получают чистый препарат витамина B_1. 1,18 *г* I, (R — метил) и 4 *г* катионообменной смолы амберлит IR 120 вносят в 50 *мл* воды и кратковременно нагревают, причем ионит абсорбирует тиотиазолон. Затем при перемешивании и т-ре 20° прибавляют 8 *г* анионообменной смолы амберлит IPA 410 и 1,6 *г* 30%-ной H_2O_2 и проводят окисление при 30° и нейтр. реакции в течение ∼ 1 часа, отфильтровывают ионообменную смолу и промывают водой. К смоле при перемешивании прибавляют 50 *мл* 20%-ной HCl, смесь оставляют стоять в течение 16 час., отфильтровывают ионообменную смолу, к фильтрату прибавляют 10%-ный р-р $BaCl_2$ и отфильтровывают $BaSO_4$, фильтрат обесцвечивают активированным углем, упаривают в вакууме, прибавляют горячий спирт и отфильтровывают выделившийся при стоянии бесцветный осадок хлоргидрата витамина B_1. Если отфильтрованная смола показывает отчетливую тиохромную р-цию, ее обрабатывают повторно. Кристаллизацией из спирта полученного хлоргидрата витамина B_1 получают ∼ 1 *г* чистого продукта, т. пл. 250° (разл.). В. У.

9042 П. Производные тебаина и способ их получения. Гейтс (Thebaine derivatives and process for manufacturing the same. Gates Marshall D.) [Merck and Co.]. Пат. США 2732375, 24.01.56

При действии на производные N-метил-Δ^6-дигидроизоморфинана (I), где R—H, или алкоксил, разб. H_2SO_4 гидратируется двойная связь с образованием гидроксила в положении 6; при этом метиловый эфир *d*-β-Δ^6-дигидродезоксикодеина (II) образует метиловый эфир β-дигидротебаинола (III), который при нагревании со щелочью в присутствии высокомолекулярного р-рителя или же при р-ции KOH + $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ в диэтиленгликоле 200° дает β-дигидротебаинол (IV), который может быть окислен в β-дигидротебаинон (V): 1) р-цией с $(CH_3)_3OK$ и бензофеноном; 2) расщеплением рацемич. метилового эфира β-Δ^6-дигидродезоксикодеина (VI), выделением *d*-изомера, нагреванием его с разб. H_2SO_4, деметилированием образовавшегося III и окислением в V. Прибавляют к метанольному р-ру 120 *мг* VI метанольный р-р 159 *мг* L (+)-дибензоилвинной к-ты (VII). Выделяют в 2 приема 88 *мг* и 23 *мг* соли VII, после очистки и сушки в вакууме, т. пл. 163,5°, $[\alpha]^{27}D$ +44,5°. Выделенное NH_3 из соли основание II имеет т. пл. 43,5—44,5° и вторую т. пл. 56—56,5° (из пентана), $[\alpha]^{27}D$ +80°; пикрат, т. пл. 227,5—228,5°; йодметилат. т. пл. 186,5—188°. Аналогично через D (—)-дибензоилвинную соль метилового эфира 1-β-Δ^6-дигидродезоксикодеина получают основание, т. пл. 55,5—56° (высшая форма), $[\alpha]^{27}D$ +79°. Нагревают при 100° 500 *мг* II в 8 *мл* 25%-ной H_2SO_4 24 часа, разбавляют, нейтрализуют 10%-ным р-ром NaOH и извлекают хлф. Промытый и высушенный р-р хроматографируют на активированный Al_2O_3, используя для первого проявления не содержащий спирта хлф. Снимают 17 фракций по 50 *мл* хлф. с 363 *мг* исходного материала, затем обычным хлф. 7 фракций с 114 *мг*, которые после ряда перекристаллизаций из этилацетата дали 13 *мг* III, т. пл. 152—153°; йодметилат, т. пл. 243—244°. При обработке суспензии 138 *мг* III в 5 *мл* диэтиленгликоля и 2 *мл* 85° $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ с 10 чешуйками KOH и малым кол-вом $Na_2S_2O_4$ при постепенном нагревании до 200—210° и выдержке 1,5 часа получают 48 *мг* IV, т. пл. 165,5—166,5°; йодметилат, т. пл. 266—268°. Растворяют 0,2 *г* K в смеси 5 *мл* $(CH_3)_3COH$ + 15 *мл* бзл., отгоняя бзл. с прибавлением свежего бзл., удаляют избыток $(CH_3)_3COH$, прибавляют 303 *мг* IV и 2 *г* бензофенона, кипятят 2,5 часа, выделяют 249 *мг* перхлората V, т. пл. 265—268° (разл.). Из 237 *г* последнего выделяют 182 *мг* основания V; оксим, т. пл. 223—226°. Выделенное из 0,92 *г* бромгидрата основание I нагревают 54 часа ∼ 95° с 20 *мл* 25%-ной H_2SO_4. Выливают на лед., подщелачивают KOH и извлекают хлф. По отгонке р-рителя хроматографируют на 30 *г* Al_2O_3. Из 175 *мл* хлф. элюата осаждают бромгидрат N-метил-6-оксиизоморфинана, т. пл. 175—190°. Возгонкой выделенного из него основания при 150° получают 0,33 *г* чистого основания с т. пл. 50—55°. О. Магидсон

9043 П. Способ получения витамина А (Procédé de préparation de vitamine A.) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Франц. пат. 1108113, 9.01.56

Конденсируют β-ионон с помощью эфира моногалоидуксусной к-ты по методу Реформатского (МР), превращают полученный эфир оксикислоты или его

продукт дегидратации после омыления в галоидангидрид β-ионилиденуксусной к-ты. Далее превращают в β-ионилиденэтанол, напр., прямым восстановлением галоидангидрида, причем последнее проводят при т-ре <5° гидридом металла, содержащим атомы двух различных металлов, напр. гидридом Li и Al, Na и B, Mg и Al; получаемый спирт превращают в β-ионолиденацетальдегид окислением MnO_2, конденсируют с ацетоном, предпочтительно в щел. среде, в кетон с C_{18}, который с помощью эфира моногалоидуксусной к-ты по MP превращают в эфир оксикислоты, который, или продукт дегидратации которого, после омыления переводят в галоидангидрид к-ты, а последний в витамин A. Пример. По MP из 96 *г* β-ионона и 84 *г* этилового эфира бромуксусной к-ты получают 133 *г* (95% теории) этилового эфира β-ионолуксусной к-ты, которую растворяют в 500 *мл* сухого бензола, прибавляют 100 *мг* J_2, оставляют на ночь при 20°, промывают р-ром $Na_2S_2O_3$, сушат, выпаривают в вакууме и получают 122 *г* этилового эфира изоионилиденуксусной к-ты или изокислоты с C_{15}, максимум поглощения (МП) в УФ-свете, в спирте при 2840 A (ε = 26 200). Омылением эфира спирт. щелочью получают 98 *г* соответствующей к-ты, которую растворяют в 300 *мл* бензола и вводят в р-цию с 20 *г* PCl_3 в 25 *мл* бензола, получая 106 *г* хлорангидрида β-ионилиденуксусной к-ты, эфирный р-р которого восстанавливают эфирным р-ром 12 *г* $LiAlH_4$ и получают 91 *г* β-ионилиденэтанола (83% на β-ионон), МП в УФ-свете при 2650 A (ε = 13 200) и 2400 A (ε = 12 900). Р-р полученного спирта кипятят 2 часа с большим избытком MnO_2, который отфильтровывают, р-ритель выпаривают и получают 86 *г* (79%) β-ионилиденацетальдегида, МП (в циклогексане) при 2670 A (ε = 12 200) и 3100 A (ε = 14 600), минимум при 2330 A (ε = 5100); альдегид смешивают с 90 *мл* ацетона и 90 *мл* 1 н. NaOH, размешивают 70 час. при 20°, после обработки реакционной смеси получают 97 *г* кетона C_{18}, МП (в 96%-ном сп.) при 3450 A ($E_{1\%,\ 1\,см} = 910$), минимум — при 2740 A ($E_{1\%,1см}=166$); 97 *г* кетона и 70 *г* этилового эфира бромуксусной к-ты в 600 *мл* сухого бензола обрабатывают 40 *г* Zn-пыли по MP и получают 127 *г* этилового эфира оксикислоты с C_{20}, МП (в сп.) 2900 A ($E_{1\%,\ 1см} = 723$), который превращают в изосоединение обработкой J_2 (выход 118 *г*, 72% на β-ионон), МП 3490 ($E_{1\%,\ 1см}= 1310$), 3660 A ($E_{1\%,1см}= 1095$) и 3350 A ($E_{1\%.\ 1см}= 1020$), *изо*-эфир омыляют спирт. щелочью и получают 97,5 *г изо*-к-ты, МП при 3500 A ($E_{1\%,\ 1см} = 1290$), изо-к-ту превращают в 104 *г* хлорангидрида обработкой р-ра в 300 *мл* бензола р-ром 15 *г* PCl_3 в 15 *мл* бзл.; хлорангидрид растворяют в эфире и при т-ре от —20 до 0° восстанавливают р-ром 10 *г* $LiAlH_4$ в эфире, выделяя из смеси 88 *г* витамина A (выход 35% на β-ионон). Ю. Вендельштейн

9044 П. Метод получения каротина из пальмового масла. Блезо (Methods of obtaining carotene from palm oil. Blaizot Pierre) [Institut de Recherches pour les Huiles et Oleagineux]. Пат. США 2741644, 10.04.56

Патентуется метод концентрирования и выделения неомыляемой фракции пальмового масла (ПМ) в виде недистил. остатка с высоким содержанием биологич. активного природного каротина (I). 1) 100 *кг* ПМ перемешивают в течение нескольких часов при 30—40° с 30 *кг* 2—3%-ного р-ра NaOH в метиловом спирте, при этом 97—98% масла превращается в эфиры. Нижний слой, содержащий глицерин, отделяют. Верхний слой, после отгонки избыточного спирта, подвергают мол. дистилляции при 80—100° и остаточном давл. 0,001—0,0001 *мм*. Остаток (2,4 *кг*) содержит 5% I. 2) 2,4 *кг* концентрата I перемешивают с 4 *кг* 10%-ного спирт. р-ра KOH в течение 3 час. при 60° в атмосфере N_2, затем отгоняют избыток спирта, а остаток экстрагируют дихлорэтаном до получения бесцветного экстракта. После отгонки р-рителя получают 400 *г* неомыляемой фракции ПМ, содержащей 30% I, которую растворяют в петр. эфире и хроматографируют на Al_2O_3 в колонке. I вымывается смесью петр. эфира и метанола. После отгонки р-рителя получают 95%-ную смесь α- и β-I. О. Сладкова

9045 П. Катионные соли *l*-лековорина и способ их получения. Косулич (Cationic salts of l-leucovorin and method of preparing the same. Cosulich Donna B.) [American Cyanamid Co.]. Канадск. пат. 514784, 19.07.55

Для получения 5-формил-*l*-5,6,7,8-тетрагидроптероил-L(+)-глутаминовой к-ты (I) водн. р-р катионной соли 5-формил-*dl*-5,6,7,8-тетрагидроптероил-L(+)- глутаминовой к-ты оставляют стоять, чтобы менее растворимая катионная соль I выпала. Осадок отделяют, удаляют катионный радикал и выделяют I. Указаны Ca- и Sr-соли I. О. Магидсон

9046 П. Способ получения 4′-фосфата пантетеина и 4′-фосфата пантетина. Бадилли, Тейн (Procédé de préparation de 4′-phosphate de pantetheine et de 4′-phosphate de pantéthine. Baddiley James, Thain Eric M.) [National Research Development Corp.]. Франц. пат. 1096258, 17.06.55 [Prod. Pharmac., 1955, 10, № 11, 705 (франц.)]

Обрабатывают пантетин галоидангидридами диаралкилфосфорной к-ты в безводн. условиях в присутствии третичных органич. оснований, затем образовавшийся 4′-диаралкилфосфат пантетина дезаралкилируют и, если необходимо, восстанавливают дисульфид в тиол. О. Магидсон

9047 П. Способ очистки витамина B_{12} при помощи хроматографии. Ленс, Вер, Вейменга (Sätt att rena vitamin B_{22} genom kromatografering. Lens J., Veer W. L. C., Vijmenga H. G.) [N. V. Organon]. Шведск. пат. 149856, 3.05.55

Колонну адсорбента пропитывают одной или несколькими органич. жидкостями, являющимися осадителями для витамина B_{12} и способными смешиваться с жидкостями, растворяющими этот витамин. Концентрат витамина, подвергаемый очистке, вводят в колонну, которую затем промывают гомог. смесью, осаждающей и растворяющей витамин, жидкостей. Конц-ия осаждающей жидкости должна быть такова, чтобы растворимость витамина в смеси была очень малой. Б. Фабричный

9048 П. Способ получения антибиотика. Собин, Лиз, Рутьен (Verfahren zur Herstellung und Gewinnung eines Antibiotikums. Sobin Ben Arthur, Lees Thomas Masson, Routien John Broderick) [Chas. Pfizer & Co. Inc.]. Пат. ФРГ 946256, 26.07.56

Патентуется новый антибиотик P.A.105 (I), особенно активный против грамположительных микроорганизмов, и способ его получения выращиванием *Streptomyces antibioticus* ATCC 11891 или его биологич. варианта глубинным способом в аэробных условиях в водн. питательной среде (ПС), предпочтительно при 24—30° в течение 1—4 дней, фильтрованием культуральной жидкости от мицелия, экстракцией I органич., не смешивающимися с водой р-рителями в нейтр. или щел. среде и выделением I. Примеры: а) спорами *S. antibioticus* заражают водн. ПС, содержащую в 1 *л* 10 *г* гидрата декстрозы (II), 10 *г* муки соевых бобов (МСБ), 5 *г* NaCl, 5 *г* растворимых остатков перегонки (РОП) и 1 *г* $CaCO_3$ с pH 7, установленного с помощью $Ca(OH)_2$, и стерилизованную, выдерживают 2 дня при 25° и переносят в 20-кратный объем ПС, содержащей в 1 *л* 10 *г* II, 5 *г* NaCl, 5 *г* барды от произ-ва спирта, 10 *г* маисового

крахмала (МК) и 10 *г* МСБ, с pH 7, установленным с помощью $Ca(OH)_2$, с добавлением 1 *г* $CaCO_3$/*л* и стерилизованной, 3 дня пропускают воздух (конц-ия I достигает 70 γ/*мл*), фильтрованием удаляют мицелий и экстрагируют дважды по ¼ объема метилизобутилкетоном (III), экстракт сгущают в вакууме до $^1/_{10}$ первоначального объема, экстрагируют водой с pH 2 (подкисленной H_2SO_4), водн. фазу отделяют, промывают C_6H_6 для удаления III, устанавливают pH 6,5, многократно обрабатывают эфиром, эфирные вытяжки сушат над Na_2SO_4, эфир отгоняют и получают белые кристаллы I, которые перекристаллизовывают из этилацетата. б) То же, что в примере а, но 2 дня при 28° в ПС с pH 7—7,2 [$Ca(OH)_2$], содержащей в 1 *л* 15 *г* МСБ, 20 *г* II, 10 *г* МК, 5 *г* NaCl, 5 *г* РОП, 5 *г* энзимного белкового гидролизата и 5 *г* $CaCO_3$; конц-ия I в отфильтрованной от мицелия жидкости 100 γ/*мл*. Приведены таблицы активности I против грамнегативных и грампозитивных микроорганизмов сравнительно с другими антибиотиками. Основание I растворимо в разб. водн. к-тах, умеренно — в воде, очень легко в CH_3OH, спирте, ацетоне и бутаноле, не растворимо в гексане, CCl_4 и ди-*н*-бутиловом эфире; водн. р-р устойчив при 20° в широких пределах pH, при нагревании в кислом р-ре полностью разрушается; в безводн. состоянии и в безводн. р-рителях устойчиво; т. пл. безводн. хлоргидрата I, 125—128°, $[\alpha]^{25}D$ —80°; мол. вес. основания I ~715; состав хлоргидрата I: 57—63% C, 8,73% H, 1, 87% N, 4,3% Cl (ионогенного), 27,47% O, что отвечает ф-ле $C_{37}H_{67}NO_{13}HCl$. Приведены кривые поглощения основания I и хлоргидрата-I в ИК-свете. Ю. Вендельштейн

9049 П. Способ выделения антибиотиков тетрациклина, хлор- и (или) бромтетрациклина из их водных растворов. Мендельсон (Verfahren zur Gewinnung der Antibiotika Tetracyclin, Chlor- und/oder Bromtetracyclin aus ihren wäßrigen Lösungen. Mendelsohn Harold) [American Cyanamid Co.]. Пат. ФРГ 949303, 20.09.56

Для выделения названных антибиотиков (А) из их водн. р-ров, содержащих загрязнения культуральных жидкостей (КЖ), патентуется добавление не свыше 1 вес.% на 1 объем р-ра А при pH 2—10 (предпочтительно при 5—8) сильного, образующего хелаты соединения (с значением p*K* для Ca по меньшей мере ~7), как такового или в присутствии 1—3 молей органич. носителя для А (на 1 моль А), предпочтительно анионного органич. производного H_2SO_4 общей ф-лы $RONSO_2OH$ (R — гидрофобная органич. группа, *n* — 0 или 1), причем хелатное соединение отделяют от водн. р-ра экстракцией не смешивающимся с водн. фазой органич. р-рителем, в котором растворим А; последний выделяют также из водн. р-ров в виде нерастворимой твердой фазы. 2,7 *л* КЖ хлортетрациклина (I) с помощью H_2SO_4 устанавливают на pH 1,5, фильтруют, осадок суспендируют в 1,4 *л* воды, устанавливают pH 1,5 и нагревают 10 мин. до 65°; фильтруют, фильтрат охлаждают до 20°; к объединенным фильтратам (4 *л*) прибавляют при размешивании 10 мин. 8 *г* технич. препарата тетра-Na-соли этилендиаминтетрауксусной к-ты (II) (80%-ной), размешивают 10 мин. с 18 *мл* 75%-ного водн. р-ра Na-соли ди-2-этилгексилсульфоянтарной к-ты (III), с помощью разб. щелочи устанавливают pH 5, размешивают еще 10 мин., 2 часа отстаивают осадок соли I и III, жидкость декантируют, остаток центрифугируют и смешивают с 20 *мл* 2-этоксиэтанола, устанавливая pH 1,9 (25%-ная H_2SO_4), размешивают 15 мин., прибавляют 2 *г* NaCl и центрифугируют, получая менее плотную фазу р-ра NaCl (92 *мл*) и плотную органич. фазу, которую разбавляют 20 *мл* 2-этоксиэтанола и фильтруют; к фильтрату прибавляют 2 *г* NaCl и 2 *мл* 6 н. HCl, размешивают в течение ночи, отфильтровывают светло-желтые кристаллы хлоргидрата I и промывают небольшим кол-вом 2-этоксиэтанола и спирта, получая 2,5 *г* I с активностью 972 γ/*мг*, непосредственно применяемого в терапии. В контрольном опыте, без добавления Na-соли II, получена темно-коричневая соль I и III и, из нее 2,79 *г* коричневатого хлоргидрата I с 810 γ/*мг*. В других примерах описано получение хлоргидрата I (960 γ/*мг*) с применением II и щел. отделения (pH 8,4); хлоргидрата I (700 γ/*мг*) с применением II и тетрадецилсульфата (технич. 2-метил-7-этилундецил-4-сульфата); хлоргидрата I (815 γ/*мг*) с применением II и экстракции р-рителями; хлоргидрата I (965 γ/*мг*) с применением N-(2-оксиэтил)-этилендиамин-N,N′-триуксусной к-ты и III; тетрациклина (887 γ/*мг*, E 3,14, выход 58%) с применением IV без носителя; бромгидрата бромтетрациклина (890 γ/*мг*) с применением II и III; тетрациклина (756 γ/*мг*) с применением II и III, нейтр. тетрациклина (68% активности КЖ, чистота 23%) с применением II и додецилбензолсульфокислоты. Ю. Вендельштейн

9050 П. Получение хлортетрациклина. Петти (Production of chlortetracycline. Petty Milton Andrew, Jr) [American Cyanamid Co.]. Пат. США 2709672, 31.05.55

Предложен способ получения хлортетрациклина (I) путем разведения культуры *Streptomyces aureofaciens* на стерильной питательной среде, содержащей следующие ингредиенты (в вес. ч.): вода 500—1500, органич. азотистое в-во 20—40, $CaCO_3$ 4,5—15, углевод 20—40, ионы NH_4 0,5—2,5, ионы Cl 0,15—2,5, Mg 0,1—0,5, Fe от следов до 0,03, Mn от следов до 0,04, Zn от следов до 0,04, Co от следов до 0,01. К концу ферментации содержание I в жидкости достигает 2 *мг/л*. А. Т.

9051 П. Способ очистки пенициллина. Догнал, Тоскани, Вондрачек, Чулик (Způsob čištění surového penicilinu. Dohnal Milan, Toscani Vladimír, Vondráček Miloslav, Čulík Karel). Чехосл. пат. 85556, 15.02.56

Способ основан на получении пиридиновой соли пенициллина (I). К конц. водн. р-ру I прибавляют эквивалентное кол-во пиридина (II) или его соли, причем pH р-ра должен быть равным 6—7. Затем II соль I экстрагируют органич. р-рителем, полученный р-р фильтруют с C и прямо из фильтрата осаждают K-соль. Вместо II можно использовать его гомологи или их смеси. 210 *л* высушенного хлороформного р-ра свободной I-к-ты с содержанием 25 800 *ед/мл* нейтрализуют 8000 *мл* 50%-ного р-ра II в хлороформе, затем добавляют 1 *кг* активированного C и фильтруют. Добавлением 5%-ного р-ра K-ацетата в бутаноле из фильтрата осаждают K-соль I, отфильтровывают ее и промывают. Выход 86% от содержания I в исходном конц. хлороформн. р-ре. 5 *г* K-соли, I, очень загрязненной и окрашенной, с содержанием 1590 ед. растворяют в 40 *мл* дистил. воды и после охлаждения подкисляют р-р 5%-ной H_3PO_4. Затем экстрагируют K-соль 60 *мл* (40 + 20) амилацетата, осушают и добавляют 10 *мл* II и обесцвечивают 2 *г* активированного C. Прозрачный р-р осаждают 5%-ным р-ром K-ацетата в бутаноле. Получают белую K-соль I, выходом 4,2 *г*, с содержанием 1590 *ед/мг/мг*, т. е. 84%. Б. Адамец

9052 П. Способ получения биологически активного производного «тиолутина». Селмер (Verfahren zur Herstellung von biologisch wirksamen Verbindungen des «Thiolutins». Celmer Walter Dabuek) [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Пат. ФРГ 953608, 6.12.56

Гидролизуют антибиотик «тиолутин» (I) сильной минер. к-той. Образовавшийся «дезацетил-I» ацетилированием можно превратить снова в I, а пропионилированием — в антибиотик ауреотрицин. К нагретому до кипения р-ру 2 *г* I в 100 *мл* диоксана прибавляют 20 *мл* конц. HCl к-ты. Через 10 мин. начинает выпадать

осадок, кипячение продолжают еще 30 мин., охлаждают, отделяют 0,9 *г* осадка, из фильтрата охлаждением при 0° получают еще 0,3 *г*. 3 *г* объединенных осадков кристаллизуют из 120 *мл* воды + 1 *мл* конц. HCl к-ты, прибавляя уголь; фильтруют в атмосфере N_2, фильтрат быстро охлаждают сухим льдом + ацетон, отфильтровывают 2,1 *г* желтого кристаллич. хлоргидрата дезацетил-1-гидрата (II). II имеет активность 2600 ед/1 *мг* и $\lambda_{макс}$ 226, 309 и 381 *мμ*. Из 480 *мг* II в хлф. обработкой NH_3, фильтрацией NH_4Cl и добавлением к фильтрату гексана получают 250 *мг* основания II, состава $C_6H_6ON_2S_2$. Из 480 *мг* II в хлф. нагреванием с пропионилхлоридом в присутствии пиридина получают 330 *мг* пропионильного производного (ауреотрицина) состава $C_9H_{10}O_2N_2S_2$. Вместо хлорангидридов можно употребить также ангидриды к-т. О. Магидсон

9053 П. Стероидные соединения (Steroid compounds) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 738611, 19.10.55

Патентуются стероидные соединения из ряда 11β, 17α-диоксипрегнанона-20, имеющие в положении 3 свободную или ацилированную незамещенной монокарбоновой к-той (C_1—C_8) OH-группу. Предложен способ получения этих соединений, заключающийся в том, что 3-ацилокси- или 3-оксипроизводное 17α-окси-11,20-дион-20-кеталя, кетальная группировка которого содержит полиметилендиоксирадикал алкан-1,2-диола или алкан-1,3-диола (C_2—C_8), восстанавливают при помощи $LiAlH_4$, $NaBH_4$, $LiBH_4$ или каталитически с Pt, Pd на угле или с скелетным Ni. Получаемый при этом 3-ацилокси-(или 3-окси)-11β, 17α-диокси-20-он-20-кеталь подвергают гидролизу минер. к-той. Описанным способом получают: 3α- и 3β, 11β, 17α-триоксипрегнанон-20, 3α- и 3β-ацетокси-11β, 17α-диоксипрегнанон-20 и 3α-бензоилокси-11β, 17α-диоксипрегнанон-20. А. Травин

9054 П. Стероиды (Steroids) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 732365, 22.06.55

Патентуемый 11α-окси-4-андростендион-3,17 получают взаимодействием 4-андростендиона-3,17 с окислителями, образующимися при выращивании грибка рода *Rhizopus*, напр. *R. arrhizus* или *R. nigricans*, в аэробных условиях ферментации. Ю. Вендельштейн

9055 П. Стероиды (Steroids) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 724145, 16.02.55

Прегнан-3,7-диолон-20 (I), аллопрегнан-3,7-диолон-20 (II) и их эфиры получают взаимодействием прегнан-3-олона-20 с ферментами, образующимися при выращивании грибка рода *Rhizopus*, напр. *R. arrhizus*, в соответствующей питательной среде, в аэробных условиях, и, по желанию, с последующей этерификацией. В примерах описано получение I и II и 3,7-диацетокси- и 3,7-дибензоилоксиаллопрегнанона-20. Этерификацию осуществляют с помощью кетена, кетенов к-т, самих к-т и ангидридов или хлорангидридов к-т. Ю. Вендельштейн

9056 П. Стероиды (Steroids) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 736242, 7.09.55

Патентуются эфиры карбоновых к-т и 14 (α)-окситестостерона (I) или 14 (α)-окси-10-норметилтестостерона (II) (по оксигруппе в положении 17) и способ их получения обработкой I или II ацилирующим агентом, напр. к-той, ангидридом или галоидангидридом к-ты в среде р-рителя, напр. пиридина, C_6H_6, толуола или эфира, при т-ре от 0° до т-ры кипения реакционной смеси. В примерах описано применение уксусного ангидрида, HCOOH, пропионового ангидрида, хлорангидрида β-циклопентилпропионовой к-ты и хлористого бензоила в качестве ацилирующих в-в. Можно получать также другие эфиры алифатич. и карбоциклич. к-т, содержащих до 8 атомов С. Ю. Вендельштейн

9057 П. 1-Оксикортизон, 1-оксигидрокортизон и их сложные эфиры. Херцог (1-hydroxycortisone, 1-hydroxyhydrocortisone and esters thereof. Herzog Hershel L.) [Schering Corp.]. Пат. США 2737518, 6.03.56

Патентуются 1-оксикортизон (I), 1-оксигидрокортизон (II) и их сложные эфиры, а также способ получения этих соединений, которые обладают адренокортикотропным действием и могут служить для синтеза 21-ацетата 1,4-прегнадиен-17α,21-диолтриона-3,11,20 (III) и 21-ацетата 1,4-прегнадиен-11β,17α,21-триолдиона-3,20 (IV). К р-ру 0,4 *г* 1-прегнен-17α,21-диол-3,11,20-трион-21-ацетата в 100 *мл* $CHCl_3$ прибавляют при 5° 0,14 *г* C_6H_5COOOH в 25 *мл* $CHCl_3$, выдерживают ~16 час. при 5°, промывают р-ром $NaHCO_3$, упаривают в вакууме и кристаллизуют из смеси ацетон-гексан; получают 1,2-эпоксипрегнан-17α, 21-диол-3,11,20-трион-21-ацетат (V). К р-ру 0,42 *г* V в 100 *мл* $CHCl_3$ прибавляют при 5° р-р 0,08 *г* HBr (газ) в 100 *мл* $CHCl_3$, оставляют на 1 час при 5° и упаривают в вакууме; после кристаллизации из смеси CH_2Cl_2 — гексан получают 2-бромпрегнан-1,17 α,21-триол-3,11-20-трион-21-ацетат (VI). Р-р 1 *г* VI в 100 *мл* CH_3OH обрабатывают H_2 при атмосферном давлении над 10 *г* 10%-ного $Pd/CaCO_3$; получают прегнан-1,17α,21-триол-3,11,20-трион-21-ацетат (VII). Неочищ. VII растворяют в смеси 0,5 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 5 *мл* пиридина, оставляют на 16 час., разбавляют ледяной водой и осадок кристаллизуют из смеси CH_2Cl_2 — гексан; получают прегнан-1,17α,21-триол-3,11,20-трион-1,21-диацетат (VIII). Р-р 0,46 *г* VIII в 50 *мл* лед. CH_3COOH смешивают с 0,5 *мл* 0,28 н. р-ра HBr в CH_3COOH, медленно прибавляют при хорошем перемешивании р-р 0,16 *г* Br_2 и 0,08 *г* CH_3COONa в 15 *мл* лед. CH_3COOH и разбавляют 5-кратным кол-вом воды; получают 4-бром-VIII (IX). Аналогично из VII получают 4-бром-VII (X). К р-ру 0,54 *г* IX в 50 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют (в атмосфере CO_2) р-р 0,25 *г* $NH_2NHCONH_2HCl$ и 0,18 *г* безводн. CH_3COONa в 10 *мл* воды и 10 *мл* лед. CH_3COOH, размешивают 10 мин., прибавляют 20 *мл* 1 н. р-ра CH_3COONa в лед. CH_3COOH, размешивают 10 мин., прибавляют 2 *мл* пировиноградной к-ты, кипятят 10 мин., после охлаждения разбавляют водой и извлекают CH_2Cl_2; получают 1,21-диацетат I. Аналогично из X получают 21-ацетат I (XI). Описанным выше способом осуществляют также превращения: 1-прегнен-11β,17α,21-триол-3,20-дион-21-ацетат → 1,2-эпоксипрегнан-11β,17α,21-триол-3,20-дион-21-ацетат → 2-бром-прегнан-1,11β,17α,21-тетрол-3,20-дион-21-ацетат → прегнан-1,11β,17α,21-тетрол-3,20-дион-21-ацетат (XII) → прегнан-1,11β,17α,21-тетрол-3,20-дион-1,21-диацетат (XIII) → 4-бром-XIII → 1,21-диацетат II. Бромированием XII получают 4-бром-XII, который превращают указанным выше образом в 21-ацетат II (XIV). Р-р 0,1 *г* XIV в 100 *мл* $CHCl_3$ пропускают через колонку с 30 *г* активированного Al (размер частиц 100—200 меш.), колонку промывают CH_3OH, из объединенного элюата отгоняют р-ритель и остаток кристаллизуют из ацетона; получают IV. Аналогично из XI получают III. А. Травин

9058 П. Способ получения нового сложного эфира (Verfahren zur Herstellung eines neuen Esters) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 299253, 299254, 16.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 16, 3690 (нем.)]

Доп. к швейц. пат. 293817 (РЖХим, 1957, 100876). Галоидированием 3,20-дикето-17α-окси-21-триметилацетоксипрегнана или 3,20-дикето-11β-17α-диокси-21-триметилацетоксипрегнана и последующим отщеплением галоидоводорода с образованием $\Delta^{4(5)}$ получают триметилацетат Δ^4-3,20-дикето-17,α,21-диола, т. пл. 265—267° или Δ^4-3,20-дикето-11β,17α,21-триола, т. пл. 240—260°. А. Травин

9059 П. Метод отделения актина от мышечного материала. Сент-Дьёрдьи, Сент-Дьёрдьи (Method of separating action from muscle material. Szent-Gyorgyi Albert E., Szent-Gyorgyi

Andrew G.), [Armour and Co.]. Канадск. пат. 513651, 14.06.55

Для выделения актина (I) из мышечного материала (II), содержащего заполимеризованный I в тесной связи с миозином (III), обрабатывают II водн. р-ром KJ в присутствии аденозинтрифосфата, чтобы деполимеризовать I. Далее добавляют водорастворимый агент (напр., сп.), осаждающий III, но не вызывающий денатурации I. С. Басс

9060 П. **Способ получения продуктов конденсации крахмала с формальдегидом и (или) ацетальдегидом.** Изекке (Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten von Stärke mit Formaldehyd und/oder Acetaldehyd. Isecke Klaus) [Taeschner & Co]. Пат. ФРГ 942564, 3.05.56

Обладающие бактерицидной активностью не набухающие и не растворимые в горячей воде или под действием водяного пара продукты конденсации крахмала с CH_2O и (или) CH_3CHO получают обработкой хорошо высушенного крахмала, указанными альдегидами или их полимерами в закрытом сосуде в отсутствие влаги, преимущественно под давлением, возникающим при р-ции, и при $<100°$. Затем полученный продукт подвергают термич. обработке при $>120°$ в присутствии O_2. Природная структура (мягкость и эластичность) крахмала при этой обработке изменяется незначительно и получаемые продукты пригодны, напр., в качестве порошка для присыпания рук для хирургич. целей. 10 ч. сухого крахмала загружают в верхнюю камеру, а 1,5 ч. параформальдегида — в нижнюю камеру автоклава, соединенные друг с другом. Во избежание возможного взрыва удаляют воздух пропусканием сухого инертного газа и нагревают 15—20 мин. при 70—90° и давл. >20 *ати*, по окончании р-ции удаляют избыток паров CH_2O и нагревают крахмал в присутствии воздуха в течение 20 мин. при 115—120°. Аналогично нагревают крахмал с CH_3CHO и подвергают дальнейшей обработке, как указано выше. В. Уфимцев

9061 П. **Способ приготовления растворов лекарственных препаратов.** Вейтцель (Verfahren zur Herstellung von Arzneimittellösungen. Weitzel Günther) [Imhausen & Co. G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 944394, 14.06.56

В качестве р-рителей витаминов, гормонов, кератолитических, противогрибковых и т. п. в-в предложено применять сложные эфиры одноатомных и многоатомных спиртов (содержащих не более двух первичных OH-групп) с жирными к-тами, содержащими 7—14 атомов С. Для получения сложных эфиров применяют смеси жирных к-т, в которых преобладают к-ты с 7—11 атомами С. Приготовленные с помощью указанных р-рителей препараты при нанесении на кожу отличаются быстрым и полным всасыванием. В 1,5 *л* смешанных глицеридов, кислотная часть которых отвечает составу 50% C_8, 30% C_{10} и 20% C_{12}, растворяют 3 миллиона единиц витамина А (в виде эфира пальмитиновой к-ты), получают прозрачный, устойчивый при хранении р-р, который наносят на кожу тонким слоем в дозе 1—10 *мл* ежедневно. В 1 *л* смешанных глицеридов, кислотная часть которых состоит из к-т нормального строения с 10—12 атомами С, растворяют 10 *г* тестостеронпропионата и к р-ру прибавляют 1 *л* смеси этиловых эфиров тех же к-т, причем кол-во каждой к-ты в общей смеси должно составлять в среднем ~33%. А. Травин

9062 П. **Способ получения суспензий кортизонацетата в водных растворителях.** Рихтер (Verfahren zur Herstellung von Cortisonacetatsuspensionen in wäßrigen Lösungsmitteln. Richter Hans) [Schering A.-G.]. Пат. ФРГ 945651, 12.07.56

Предложен способ получения устойчивых водн. суспензий кортизонацетата (I), отличающийся тем, что суспензию тотчас же после ее приготовления нагревают до т-ры стерилизации в присутствии эмульгаторов и защитных коллоидов. Смесь 3 *г* сухого, измельченного до 5—20 μ I и 72 *мл* водн. р-ра, содержащего 0,5% Na-соли карбоксиметилцеллюлозы, 0,9% NaCl, 0,07% нипагина (II), 0,03% нипазола (III) и 0,5% полиоксиэтиленсорбитанмоноолеата (IV), быстро (2—3 мин.) размешивают до гомог. состояния, при дальнейшем размешивании в течение 2 мин. добавляют 40 *мл* того же р-ра, удаляют соответствующим образом пену, разливают в ампулы и стерилизуют 20 мин. при 120°. 1 *мл* суспензии содержит 25 *мг* кортизонацетата. Аналогично получают суспензию I в водн. р-ре, содержащем 1,5% Na-соли альгиновой к-ты, 0,1% цитрата Na, 0,7% NaCl, 0,12% II, 0,03% III и 0,4% IV; в этом случае стерилизуют 1 час при 100°. А. Травин

9063 П. **Способ приготовления антацидного и адсорптивного лекарственного препарата.** Штротцер (Verfahren zum Herstellen von antaciden und adsorptiven Therapeutika. Strotzer Erich) [Gödecke & Co. Chemische Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 941864, 19.04.56

Патентуется способ получения магниево-алюминиевого силиката $AlMg_2Si_3O_{9,5}$, обладающего антацидными и адсорптивными свойствами. 46,7 *кг* растворимого стекла, содержащего 35% $Na_2Si_{3,5}O_8$, размешивают с р-ром 16,6 *кг* NaOH в 160 *л* свободной от Fe воды, смесь фильтруют в течение 4 час., профильтрованный р-р 34,5 *кг* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и 23,3 *кг* $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ в 200 *л* свободной от Fe воды, размешивают 1 час, оставляют на ~16 час., осадок отделяют от маточного р-ра, измельчают, высушивают при 60—90° (24 часа) и размалывают; получают 31 *кг* белого безвкусного порошка, содержащего ~ 30% связанной воды; прокаленный остаток должен содержать 16,32% Al_2O_3, 25,83% MgO и 57,75% SiO_2. А. Травин

9064 П. **Способ улучшения вязкости и осмотического давления инъекционных фармацевтических препаратов натурального происхождения.** Шеланский, Кантор (Verfahren zur Einstellung der Viskosität und des osmotischen Druckes von pharmazeutischen, zu injizierenden Produkten natürlichen Ursprunges. Shelanski Hermann A., Cantor Abraham) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. ФРГ 941641, 12.04.56

Для приближения вязкости и осмотич. давления инъекционных р-ров белковых гидролизатов, аминокислот и других препаратов этого рода к аналогичным свойствам крови предложено применять эти препараты в смеси с поливинилпирролидоном (I), при фармакологически допустимых конц-иях последнего. Присутствие I устраняет недостатки, свойственные чистым препаратам (быстрое выведение из организма и эндогенная токсичность). А. Травин

9065 П. **Способ пополнения желатиновых капсулей или шариков водными растворами** (Mise en capsules ou perles gélatineuses de solution aqueuses) [Lab. de Biochimie et Organotherapie Nouvelles «B.O.N»]. Франц. пат. 1057197, 5.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 23, 5370 (нем.)]

Способ основан на добавлении к р-ру смачивающего в-ва. 1,6 *г* рыбьего жира, содержащего 590 000 м. е. на 1 *г* витамина А и 1,9 *мг* кристаллич. витамина D_2, отвечающего 40 000 м. е. на 1 *г*, смешивают с 8,4 *г* монолаурата полиоксиалкиленсорбитана и при перемешивании добавляют 5 *мл* дистил. воды. Получают стойкую эмульсию, которой наполняют капсули, с соблюдением необходимых правил. Л. Михельсон

9066 П. **Гемостатический состав.** Гендерсон, Блок, Дейвис (Hemostatic composition. Henderson John, Bloch Alfred, Davis Herbert L.) [Ethicon Suture Lab. Inc.]. Канадск. пат. 514841, 19.07.55

Состав для остановки кровотечений в области тканей и костей представляет собой тесную смесь водорастворимого безвредного основания (О) с гемостатическим в-вом: тонко измельченной оксицеллюлозой (I). В качестве О берут смесь полимеров этиленгликоля со средним мол. весом от 200 до 600 (напр., 300 10 вес. ч.) и от 1000 до 4000 (напр., 1540 60 вес. ч.) и к смеси добавляют 30 вес. ч. I в виде частиц со средним диам. от 4 до 8 μ и со средней длиной от 10 до 25 μ.

Л. Михельсон

9067 П. Материал для слепков и способ его приготовления. Корнелл, Кемлер (Impression material and method of making same. Cornell John A., Kemmler Harry E.) [H. D. Justi & Son, Inc.]. Пат. США 2733157, 31.01.56

Гелеобразная смесь для снятия слепков, напр. в зубной или ушной практике, состоит из водн. р-ра в-ва типа карбоксиметилцеллюлозы (I) или солей альгиновой и пектиновой к-т, растворимой в воде соли поливалентного металла (Ce, Al, Fe, Zr) с этилендиаминтетрауксусной к-той (II, к-та III), растворимой в воде соли 2-валентного металла ($NiSO_4$, $ZnSO_4$), щел. соли III (IV) и диатомовой земли. Образование геля связано с действием указанных поливалентных металлов, вытесняющихся из II 2-валентными металлами, способными образовать с III более прочные внутренние комплексы; IV играет роль стабилизатора, каковым могут быть также полифосфаты. В качестве примера приведена следующая ф-ла смеси (в %): 2,09 I, 5,01 Ce, K-соли III, 2,25 K-соли III, 2,54 $NiSO_4$, 17,62 диатомовой земли и 70,49 воды.

А. Травин

9068 П. Способ парэнтерального введения жидких препаратов (Administration parentérale de liquides) [Baxter Lab., Inc.]. Франц. пат. 1107553, 3.01.56

Упрощенный аппарат для указанных целей состоит из сосуда с прозрачными стенками, снабженного устройством для подвешивания и 2 отверстиями: сверху для доступа воздуха, снизу для стекающей жидкости. Воздух попадает в сосуд маленькими кол-вами в виде отдельных пузырьков, которые легко сосчитать. Это позволяет судить и о скорости истечения жидкости. Аппарат особенно пригоден для прозрачных жидкостей: физиологич. р-ра, р-ров глюкозы, инвертного сахара и плазмы, однако вполне применим и для цельной крови. Приведен рисунок аппарата и отдельных частей его.

Л. Михельсон

9069 П. Дезинфицирующий и консервирующий препарат. Эрхарт, Эрхарт, Шмидт (Desinfektions-und Konservierungsmittel. Ehrhart Gustav, Ehrhart Hans, Schmidt Karl-Heinz) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 934543, 26.01.56

В качестве препарата, пригодного для дезинфекции ран, медицинских инструментов, посуды и т. п., а также для консервирования пищевых продуктов, предложены соли аминосульфокислоты с аминами, имеющими при азоте по крайней мере один алифатич. углеводородный остаток, который содержит не менее 9 атомов С и может иметь какой-либо замещающий радикал или включать в углеродную цепь атом другого элемента. Для приготовления препарата амин растворяют в спирте и при нагревании на паровой бане прибавляют эквивалентное кол-во аминосульфокислоты; при охлаждении соль выделяется в кристаллич. виде.

А. Травин

См. также: Лекарств. в-ва: органич. 7898, 7910—7912, 7926—7929, 7969, 7972, 7978, 7979, 7988, 7995, 7998, 8002, 8882; 3936Бх, 3939Бх, 3942Бх, 3953Бх, 3959Бх, 3961Бх, 3963Бх, 3964Бх, 3974Бх, 3978Бх, 3980Бх, 3981Бх, 3989Бх, 4000Бх, 4001Бх, 4020—4022Бх, 4025—4027Бх, 4039Бх. Алкалоиды 8124; 2807—2809Бх, 3352Бх, 3942Бх, 3943Бх, 3952Бх, 3953Бх. Природные в-ва растит. происхожд. 3013Бх, 3164Бх, 3354Бх. Витамины 8135—8140, 8142—8144, 8200; 2747Бх, 2749—2751Бх, 2753Бх, 2754Бх, 2988—2991Бх, 2997—2999Бх, 3016Бх, 3183Бх. Гормоны 7942, 8010, 8111, 8113—8117; 2758Бх, 3026Бх. Антибиотики 8145—8147, 8149, 8195; 3209—3211Бх, 3217—3219Бх, 3221—3224Бх, 3231Бх, 3232Бх, 3234Бх, 3236—3238Бх, 3247Бх, 3249Бх, 3250Бх, 3253Бх, 3257Бх, 3258Бх, 3260Бх.
3247Бх, 3249Бх, 3250Бх, 3253Бх, 3257Бх, 3258Бх, 3260Бх.
Антигрибковые препараты 3207Бх. Переработка природных продуктов 7532, 7545, 7679, 7686—7688, 7710, 7715, 7717, 7718, 7720—7730, 7733

ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы *Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников*

9070. Пестицидные препараты. Дёйфьес (Het formuleren van pesticiden. Duyfjes W.), Philips techn. tijdschr., 1957, **19**, № 5, 170—181 (гол.)

Обзор форм применения пестицидов. К. Герцфельд

9071. Пестицидные препараты в 25 странах мира. Гудериан, Плюгхан (Über die Wirtschaft mit Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmitteln in 25 Ländern der Erde. Guderian Robert, Plüghan Arno), Albrecht-Thaer-Arch., 1957, **2**, № 2, 87—153 (нем.; рез. англ., русск.)

9072. О некоторых современных проблемах промышленности, производящей сельскохозяйственные химикаты. Сато (農薬企業最近の諸問題について. 佐藤利安), 有機合成化學協會誌. Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1956, **14**, № 11, 691—693 (японск.)

9073. Азот и его соединения в современной химической промышленности. II и III. Азотсодержащие соединения как пестициды. Женен (L'azote et ses composés dans l'industrie chimique moderne. II, III. Produits azotés parasiticides. Génin G.), Ind. chim., 1957, **44**, № 479, 166—171; № 480, 209—211 (франц.)

Обзор. Хим. продукты, применяемые в качестве инсектицидов, фунгицидов, зооцидов: амины и их производные; соли четвертичных аммониевых оснований; азогетероциклич., нитро-соединения; соединения, содержащие N и S. Часть I см. РЖХим, 1957, 38236.

Г. Рабинович

9074. Новые инсектициды и фунгициды и их применение. Картер, Инглиш (New insecticides and fungicides and their use. Carter J. C., English L. L.), Arborist's News, 1957, **22**, № 4, 25—32 (англ.)

Приведены практич. рекомендации по применению инсектицидов — ДДТ, ГХЦГ, линдана, альдрина, дильдрина, гептахлора, хлордана, паратиона, малатиона, систокса, шрадана, 3911, гузатиона, акарицидов — арамит, хлорбензилат, овотран, F. W.— 293, фунгицидов — Puratized Agricultural Spray, Tag 331, коромер, фикс, фербам, набам, цинеб, цирам, фермат, феррадоу, карбам блэк, дитан — Д-14, парцат ликвид, дитан Z-78, парцат, карбам уайт, церлат, DN-289, эльжетол и антибиотиков — актидион, агримицин, ауреомицин, эндомицин, стрептомицин и террамицин.

Ю. Фадеев

9075. Устойчивость насекомых к инсектицидам. Брийер (Resistentie van insekten tegen bestrijdingsmiddelen. Briejer C. J.), Vruchtbare aarde, 1957, **15**, № 2, 39—45 (гол.)

Обзор гипотез причин устойчивости насекомых к инсектицидам на примере ДДТ. К. Герцфельд

9076. Приготовление и применение родентицида $CH_2FCOONa$ для борьбы с грызунами. Чжао Юэгэн, Чжан Цзя-инь (殺鼠藥氟乙酸鈉的制法與應用. 趙越耕, 張家蔭), 藥學通報, Яосюэ тунбао, 1956, № 7, 290—292 (кит.)

Обзор.

Ю. Баскаков

9077. **Родентицид промурит. Тан Жуй-линь, Сунь Хань-цзе, Ван Чжэнь-ци** (殺鼠葯 普羅米特(Promurit). 湯瑞麟, 孫淥傑, 王振奇), 藥化通報, Яосюэ тунбао, 1956, № 7, 292—294 (кит.)

Обзор. Получение, применение, токсикология.

Ю. Баскаков

9078. **Новый метод истребления мускусных крыс** (*Ondatra zibethicus* L.): **удушение выводков фосфористым водородом. Брюэл, Мунс, Боллартс** (Une nouvelle méthode de destruction applicable au rat musqué (Ondatra zibethicus L.): l'asphyxie des nichées par l'hydrogène phosphoré. Bruel W. E. van den, Moens R., Bollaerts D.), Parasitica, 1956, 12, № 3, 87—114 (франц.; рез. англ.)

9079. **Борьба с вредителями плодовых деревьев. Ривьер** (Lutte contre les parasites des arbres fruitiers. Riviere N.), Périgord agric., 1957, 9, № 98, 6—8 (франц.)

Даны краткие сведения о составе имеющихся в продаже инсектицидов и фунгицидов, а также конц-ии р-ров и дозировки при их применении против некоторых вредителей и болезней.

М. Морозова

9080. **Новейшие методы борьбы с вредителями фруктовых садов. Деземар** (Progrès récents des méthodes de lutte contre les parasites des vergers. Désaymard P.), Hortic. mosell., 1956, № 12, 3—9. Discuss., 9 (франц.)

Дана краткая характеристика новых, наиболее эффективных хлорсодержащих (линдан, альдрин, дильдрин, гептахлор, токсафен) и фосфорорганич. (олеопаратион, паратион, малатион) инсектицидов, а также фунгицидов (тирам, каптан, цинеб, цирам и др.).

М. Морозова

9081. **Сочетание биологических и химических методов борьбы с вредителями цитрусовых. Льюис** (Combining biological and chemical control for citrus pests. Lewis H. C.), Calif. Citrograph, 1957, 42, № 8, 270, 286—288 (англ.)

9082. **О качестве эмульсии ДДТ и ГХЦГ китайского производства. Цай Янь-фу, Вэнь Ю-цзи, Ян Чжэн-син** (對國產滴滴涕及六六六乳劑儲藏液質量問題的兩點意見. 蔡衍福、文有基, 楊正興), 藥學通報, Яосюэ тунбао, 1956, № 7, 294—295 (кит.)

9083. **Борьба с** *Schoenobius Incertellus* **(Walker) с помощью ГХЦГ. У Чжэнь-чжун, Пань Ци-ин** (六六六治螟試驗, 吳振鐘, 潘啓英), 昆虫學報, Куньчунсюэбао, 1954, 4, № 4, 459—460 (кит.)

9084. **Средства борьбы с вредителем сосны** *Thaumaetopoea pityocampa*. **Ници** (La processionaria del pino e i mezzi per combatterla. Nizi Giuseppe), Monti e boschi, 1957, 8, № 6, 271—274 (итал.; рез. франц., англ.)

Для уничтожения личинок *Thaumaetopoea pityocampa* Schiff. спец. аппаратом вдувают дуст ДДТ; оптимальным периодом борьбы является конец марта, не позже начала апреля, период перехода личинки из-за бескормицы на другие деревья. На территории сосновой рощи необходимо боронить почву и обрабатывать деревья ДДТ в дозе 80—100 *г* на 1 дерево.

К. Герцфельд

9085. **Влияние температуры и стадии жизненного цикла на токсичность и метаболизм ДДТ у комнатной мухи. Менн, Бенджамини, Хоскинс** (The effects of temperature and stage of life cycle upon the toxicity and metabolism of DDT in the house fly. Menn J. J., Benjamini E., Hoskins W. M.), J. Econ. Entomol., 1957, 50, № 1, 67—74 (англ.)

Количественно изучалось проникновение ДДТ в организм и его превращение в процессе обмена на всех стадиях развития комнатной мухи (кроме яиц) при 15 и 35°. Установлено и количественно доказано, что повышение устойчивости при повышении т-ры определяется повышением интенсивности метаболизма ДДТ, что раньше ошибочно отрицали другие авторы.

Л. Ягужинская

9086. **Борьба с гнусом в лагерях авиационно-химическим методом. Федяев Б. П., Гайко Б. А., Сафьянова В. М., Нефедов Д. Д.,** Воен.-мед. ж., 1957, № 3, 58—63

Однократное ранне-весеннее авиаопыливание мест выплода гнуса 10%-ным дустом ДДТ на тальке или каолине и 12%-ным дустом ГХЦГ на золе позволяет резко снизить кол-во комаров. Эффективная доза ларвацидов для открытых водоемов и водоемов, расположенных в нераспустившемся лиственном лесу, 1 *кг/га*, в густом хвойном лесу 2,4—3 *кг/га*.

И. Мильштейн

9087. **Гузатион. Камито** (グサチオン. 上速章), 植物防疫, Сёкубуцу боэки, Plant Protection, 1956, 10, № 3, 40—42 (японск.)

Обзор. Получение, физ. и токсикологич. свойства и применение.

Ю. Баскаков

9088. **Инсектицид «1605». Цзэн Фань-цзе** (殺虫劑 „1605." 曾繁杰), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1957, 12, № 6, 273—275 (кит.)

Обзор. Получение, анализ, хим., физ. инсектицидные свойства паратиона.

Ю. Баскаков

9089. **Применение инсектицидов на основе паратиона в борьбе с** *Thaumaetopoea pityocampa*. **Вьотто** (Lotta contro la *Thaumaetopoea pityocampa* (processionaria del pino) mediante insetticida a base di parathion. Viotto Franco), Monti e boschi, 1957, 8, № 6, 265—270 (итал.)

Личинки *Thaumaetopoea pityocampa* (Schiff.) после опрыскивания насаждений *Pinus nigra* и *P. silvestris* 1,06%-ным р-ром Ecatox 20 (20%-ный паратион) погибли в гнездах через 2 дня, 0,5%-ным р-ром Tetrafos 900 (45%-ный паратион) через 3—5 дней, 1,56%-ным р-ром Fosdit 50 (10% паратиона, 10% линдана, 30% ДДТ) через 3—6 дней. Последний препарат менее токсичен для людей и животных. К. Герцфельд

9090. **Борьба с** *Prays oleellus* **F. с помощью препарата рогор. Антонджованни** (Lotta contro la generazione carpofaga della tignola dell'olivo a mezzo del rogol. Antongiovanni Enrico), Olivicoltura, 1957, 12, № 4, 6—10 (итал.)

9091. **Опыты по борьбе с** *Rhagoletis cerasi* **L., проведенные в 1956 г. с помощью препарата рогор Л., действующим началом которого является** $(CH_3O)_2PSSCH_2CONHCH_3$. **Петри-Тонелли, Рози** (Esperimenti di lotta contro la *Rhagoletis cerasi* L. eseguiti nel 1956 con un formulato (Rogor L.) a base di N-monometilammide dell'acido O,O-dimetilditiofosforilacetico. Petri-Tonelli P. de, Rosi O.), Riv. ortoflorofrutticolt. ital., 1957, 41, № 3-4, 180—188 (итал.; рез. англ.)

Препарат $(CH_3O)_2PSSCH_2CONHCH_3$ в конц-ии 0,2% не убивает яйца вишневой мухи, *Rhagoletis cerasi*, отложенные на опрыснутые им плоды, но личинки погибают сразу после выхода из яиц, не причинив вреда плодам. В полевых опытах опрыскивание как обычное, так и малообъемное дало высокий процент гибели вредителя (99,3—99,7%), хотя в контроле личинки были почти в каждом плоде.

Ю. Фадеев

9092. **Итоги изучения фосфорорганических препаратов против вредителей субтропических культур. Митрофанов П. И.** В сб.: Химия и применение фосфорорган. соединений. М., АН СССР, 1957, 450—458

Виноград и плоды различных культур через 15 дней после обработки тиофосом (I) и пирофосом (II) не имеют постороннего запаха и вкуса. Однократная обработка цитрусовых деревьев не изменяет биохим. состава плодов. I теряет свою токсичность на поверх-

ности кроны за 2—3 дня, внутри кроны — в течение 10—15 дней; у II токсичность падает еще быстрее. Выпуск хищных жуков новиуса и криптолемуса можно производить через 3—5 дней после опрыскивания. Для борьбы с чайной молью *Parametriotes theae* Kusn. рекомендованы I (0,025—1%), II и дитиофос (III) (0,05—1%), вофатокс (IV) (0,3%) и метафос (V) (0,5—0,8%). III можно применять против тех же вредителей, что и I, кроме того, в конц-ии 0,3% он токсичен для личинок японской восковой ложнощитовки *Ceroplastes japonicus* Green. IV, V и карбофос не имеют преимуществ перед I и III. Из системных инсектицидов наилучшими качествами обладают октаметил (VI) и меркаптофос (VII). Токсичность VI (0,2%) на цитрусовых для красного клещика сохраняется до 3 месяцев, для серебристого клещика и для тлей и медяниц на плодовых до 1 месяца, криптолемус, новиус и стеторус при опрыскивании VI не погибают. VII токсичен для более широкого круга насекомых и клещей, чем VI, но он убивает полезных насекомых. И. Мильштейн

9093. Акарицидное действие фосфорорганических препаратов на пастбищных клещей рода *Dermacentor*. Евдокимов В. А. В сб.: Химия и применение фосфорорган. соединений. М., АН СССР, 1957, 431—437

Проведены испытания акарицидного действия на пастбищных клещей (ПК) (*Dermacentor marginatus*) тетраэтилдитиопирофосфата (I) и тетраэтилмонотиопирофосфата (II). В лабор. условиях обработка 0,05%-, 0,1%-, 0,2%-ной эмульсиями (Э) препаратов вызывает 100%-ную гибель ПК соответственно через 72, 48, 42 часа. При испытании акарицидного действия в садках, установленных на открытой местности, 100%-ная гибель ПК наблюдалась через 2 суток при обработке I в конц-ии 0,5%. I оказывает токсич. действие и при низких т-рах, но срок гибели ПК в этом случае несколько удлиняется. При нанесении 0,1—0,5%-ных Э I видимого повреждения травостоя на дернине в садках не наблюдалось. II в незначительных дозах токсичен для ПК, однако II как акарицидный препарат подлежит дальнейшему изучению. И. Мильштейн

9094. Опыт применения фосфорорганических соединений внутрирастительного действия для защиты всходов кукурузы от вредителей. Пайкин Д. М., Шапиро И. Д. В сб.: Химия и применение фосфорорган. соединений. М., АН СССР, 1957, 485—490

Предпосевная обработка семян кукурузы меркаптофосом (I) и препаратом М-74 (II) незначительно снижает поврежденность растений проволочниками (П) и шведской мухой (ШМ), больший эффект получен при опрыскивании всходов. I более активен по отношению к П, II по отношению к личинкам ШМ. И. Мильштейн

9095. Исследование фосфорорганических инсектицидов внутрирастительного действия для защиты посевов от вредной черепашки. Сазонов П. В. В сб.: Химия и применение фосфорорган. соединений. М., АН СССР, 1957, 401—407

В борьбе с вредной черепашкой с успехом испытаны октаметил, меркаптофос и препарат М-74. При сочетании предпосевной обработки семян яровой пшеницы системными препаратами с последующим опрыскиванием ими растений возможно получение положительных результатов. И. Мильштейн

9096. Об инсектицидных ромашках. Чжао Юэ-чэн (除虫菊 介紹. 趙越耕), 藥學通報 Яосюэ тунбао, 1956, № 7, 296—298 (кит.)

9097. Инсектицидное действие поверхностноактивных веществ. Вулфенбаргер (Observations of insecticidal control by surface active agents. Wolfenbarger D. O.), Florida Entomologist, 1957, 40, № 2, 53—59 (англ.)

При опрыскивании растений снижение численности капустной тли, клеща *Oligonychus yothersi* (McG) и личинок *Macalla thyrsisalis* Wlk. наблюдалось не только в результате действия инсектицидов (паратион, деметон, ДДТ, эндрин, токсафен и др.), но и от одного эмульгатора тритон Х-160 (I). Добавление I к паратиону повышало гибель щитовки *Chrysomphalus aonidium* L. I не снижал численности совки *Trichoplusia ni* (Hbn.). При разведении I (1 : 100, 1 : 200, 1 : 400 и 1 : 800) снижение численности тли составило соответственно 86, 82, 77 и 65%. В разведении 1 : 99 I был фитотоксичен для турнепса и капусты. Авокадо, брюссельская капуста, лимская фасоль, манго также оказались поврежденными. Испытаны 7 других нерасшифрованных эмульгаторов, которые также снижали численность вредителей в равной или в большей степени, чем I. Ю. Фадеев

9098. Материалы по биологии акациевой ложнощитовки на сливе в Молдавии и борьбе с ней. Зоценко Л. Н., Верещагин Б. В., Сб. тр. Молд. ст. Всес. ин-та защиты раст., 1957, вып. 2, 159—166

При опрыскивании сливы 6%-ным карболинеумом смертность акациевой ложнощитовки (*Eulecanium corni* Bouche) достигает 99%. Эффективность препарата не снижается при добавлении 4%-ной бордоской жидкости для одновременной борьбы с красной пятнистостью листьев. Несколько хуже результат (смертность *E. corni* 97%) при обработке сливы 12%-ной свежегашеной известью. Для борьбы с *E. corni* испытаны также: вофатокс (0,3%), меркаптофос (0,1%), М-74 (0,05%), хлортен-2 (1%), хлориндан (0,5%), ДНОК (0,05%), эфирсульфонат (0,5%), кол. S (1%). Наиболее токсичен для *E. corni* вофатокс (97% смертности). И. Мильштейн

9099. Предварительные замечания об эффективности некоторых новых инсектицидов против чесоточного зудня *Psorergates ovis*. Меррей (A preliminary note on the efficiency of some the new insecticides against *Psorergates ovis*, the itch mite of sheep. Murray M. D.), Austral. Veterin. J., 1957, 33, № 5, 122—123 (англ.)

Выбритые участки кожи овец, пораженные чесоточным зуднем, обрабатывались инсектицидами. На каждом участке было ⩾ 20 клещей. Через 2 суток определяли число оставшихся паразитов и обработку считали удовлетворительной, если клещей оставалось ⩽ 1. Удовлетворительные результаты дали обработки δ-ГХЦГ (0,5%), тиоданом (0,5%), малатионом (0,8—0,2%), диазиноном (0,5—0,01%), негувоном (L 13/59) (0,5—0,01%). Ю. Фадеев

9100. Борьба с различными тлями в течение вегетации.— (La lutte contre les divers pucerons en cours de végétation.—), Chim. et agric., 1957, № 15, 6—7, 9—12 (франц.)

Для борьбы с 21 видом тли применяют эмульсии γ-ГХЦГ, паратиона (I) и малатиона (II), дусты I и II или препараты I для фумигации. К. Бокарев

9101. Клещики-ериофиды на сливе и груше и борьба с ними. Верещагин Б. В., Верещагина В. В., Сб. тр. Молд. ст. Всес. ин-та защиты раст., 1957, вып. 2, 167—171

Изучены хим. методы борьбы с клещиками из семейства *Eriophyidae*. Для борьбы со сливовым побеговым клещиком *Eriophyes phloeocoptes* Nal испытаны: 1%-ная эмульсия (Э) темнового хлорфена (ТХ), 1%-ная Э фотохим. хлорфена (ФХ), 0,3%-ная Э вофатокса, хлориндан (I) 0,5%, селинон (II) 0,06%, тиофос (III) 0,1%, эфирсульфонат (IV) 0,5%, октаметил 0,2%, меркаптофос (V) 0,1 и 0,2% и препарат ВИЗР-М-74 (VI) 0,03 и 0,05%. Наилучшие результаты

показали V и VI. При борьбе с *E. phloecoptes* однократную обработку деревьев сливы системными ядами в момент миграции клещика можно заменить трехкратной обработкой 0,5%-ным IV или 0,1%-ной Э III, ТХ, ФХ, I и II оказались фитоцидными. Для борьбы с грушевым клещиком *E. piri* (Nal.) испытаны III (0,1%) и IV (0,5%). Применение III дало положительные результаты. IV оказался неактивным по отношению к *E. piri*. И. Мильштейн

9102. **Опыт применения аэрозолей для борьбы с сосновым шелкопрядом.**— (使用烟雾剂防治松毛虫的初步試驗報告)，林業科學， Яинье кэсюэ, 1957, № 3, 335—345 (кит.)

9103. **Сообщение об опытах по уничтожению вредителей апельсинов синильной кислотой и бромистым метилом, проведенных Инспекцией по защите растений в Касабланке в 1950 г. Идо, Гиймене** (Note sur des essais de désinsectisation des oranges à l'acide cyanhydrique et au bromure de méthyle, effectué à l'Inspection de la défense des végétaux de Casa en 1950. Hudault E., Guillemenet R.), Terre marocaine, 1957, 31, № 331, 180—185 (франц.)

Обработка убранных апельсинов HCN (4—5 *г/м*³) CH_3Br (50 *г/м*³) в течение 1 часа полностью уничтожает взрослых червецов и их яйца, не повреждая плодов. К. Бокарев

9104. **Дибромэтан как фумигант для семян и его адсорбция маслом семян. Плаут** (Ethylene dibromide as seed fumigant, and its absorption by oil seeds. Plaut M.), Compt. rend. Assoc. internat. essais semences, 1957, 22, № 4, 392—399 (англ.)

9105. **МГК-репеллент 11.**— (MGK repellent 11.—), Pest Control, 1957, 25, № 6, 28, 30 (англ.)

Эффективность отпугивающего действия на тараканов и других насекомых препарата МГК-репеллент 11 [2,3,4,5-*бис*-(Δ_2-бутилен)-тетрагидрофурфураль] повышается при добавлении синергизованного пиретрина. К. Бокарев

9106. **Разделение и идентификация хлорированных органических пестицидов методом хроматографии на бумаге. VIII. Технический ДДТ, 4,4'-ДДТ, ДДА, ДДД, ДДЕ, 4,4'-дихлорбензофенон и 2,4'-дихлорбензофенон. Митчелл** (Separation and identification of chlorinated organic pesticides by paper chromatography. 8. Technical DDT P,P'-DDT, DDA, DDD, DDE, 4,4'-dichlorobenzophenone, and 2,4'-dichlorobenzophenone. Mitchell Lloyd C.), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1956, 39, № 4, 980—985 (англ.)

Описано разделение и идентификация технич. ДДТ (I), 4,4'-ДДТ (II), ДДА (4,4'-дихлордифенилуксусная к-та) (III), ДДД (IV), ДДЕ (V), 4,4'-дихлорбензофенона (VI) и 2,4'-дихлорбензофенона (VII). Использованы 4 варианта методики, описанной в сообщении V (РЖХим, 1955, 29255). 1. Неподвижный р-ритель (НР) — смесь 1 *мл* рафинированного соевого масла в 200 *мл* эфира и подвижный р-ритель (ПР) — 30 *мл* воды, разб. до 100 *мл* метилцелозольвом; т-ра 24—26° (R_f: I 0,42; VII 0,75; VI 0,64; V 0,34; IV 0,56; III 0,95; II 0,40). 2. НР тот же, что и в 1-м варианте, ПР — 30 *мл* воды, разб. до 100 *мл* ацетоном; т-ра 21—22° (R_f : I 0,55; VII 0,90; VI 0,77; V 0,48; IV 0,67; III 0,54; II 0,47). 3. НР тот же, что и в 1-м варианте, ПР — 45 *мл* воды, разб. до 100 *мл* C_5H_5N; т-ра 21—22° (R_f : I 0,39; VII 0,84; VI 0,70; V 0,28; IV 0,51; III 0,94; II 0,38). 4. НР — 20 *мл* диметилцианамида, разб. до 100 *мл* эфиром, ПР — 2,2,4-триметилпентан; т-ра 21° (R_f I 0,45; VII 0,29; VI 0,38; V 0,73; IV 0,18; II 0,42). Часть VII см. РЖХим, 1957, 38287. Л. Вольфсон

9107. **Определение п-хлорбензил-п'-хлорфенилсульфида методом инфракрасной спектроскопии и его окисление до сульфона на грушах. Гантер, Блинн, Барнс** (Infrared determination of *p*-chlorobenzyl *p*-chlorophenyl sulfide and its oxidation to its sulfone on pears. Gunther F. A., Blinn R. C., Barnes M. M.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 3, 198—201 (англ.)

Остатки акарицида *n*-хлорбензил-*n'*-хлорфенилсульфида (I) на грушах оценены методом ИК-спектроскопии с применением хроматографии для выделения отдельных компонентов. Установлено, что период полураспада исходного I составляет 11 дней, а образующегося *n*-хлорбензил-*n'*-хлорфенилсульфона (II) — 7 дней. В полевых опытах грушевые деревья опрыскивали ручным способом 0,03%-ной суспензией 20%-ного смачивающегося порошка I и 0,12%-ной суспензией 50%-ного смачивающегося порошка ДДТ. В день обработки в остатках обнаружено (в *мг/кг*): 1,4—2,2 I и < 0,1 II, через 14 дней 0,6—0,9 I и 0,2—0,4 II. Препарат смывают с плодов при помощи петр. эфира (III) (т. кип. 60—80°). Отмеренное кол-во этого р-ра фильтруют через 1 *г* Na_2SO_4 и кусочек стеклянной ваты в колбу Эрленмейера на 500 *мл* и упаривают до объема < 100 *мл*. Полученный р-р пропускают через хроматографич. колонку, наполненную адсорбентом (Attaclay — Hyflo Super-Cel). 1-я фракция содержит I в р-ре III, 2-я фракция после промывки колонки C_6H_6 содержит II. *n*-Хлорбензил-*n'*-хлорфенилсульфоксид остается на адсорбенте. Р-р после колонки упаривают до объема < 100 *мл* и пропускают через колонку с тем же адсорбентом, только предварительно активированным. После этого р-р упаривают досуха, растворяют в 0,2—1 *мл* CS_2 и определяют абсорбцию при 1094^{-1}. Бензольный р-р, содержащий II, упаривают досуха. Остаток растворяют в 100 *мл* III и экстрагируют дважды CH_3CN (по 25 *мл*). Р-р в CH_3CN промывают водой и экстрагируют 150 *мл* III (т. кип. 30—60°). После промывки водой и фильтрования р-р упаривают досуха, растворяют в 0,2—1 *мл* CS_2 и определяют абсорбцию при 1155 *см*$^{-1}$. Л. Вольфсон

9108. **Определение активного начала в фосфорорганических инсектицидных препаратах. Сагьер-Тесторелли, Байер** (Determinación de principios activos fosforados en productos garrapaticidas. Saguier Ricardo A., Testorelli Angel J. A., Bayer Jose R.), An. Direcc. nac. quim., 1956, 9, № 17, 12—17 (исп.)

9109. **Метод Пита-Греди.**—(The Peat-Grady method.—), Soap and Chem. Specialties, 1957. Blue Book and Catalog, 225—226, 269—270 (англ.)

Пересмотренный официальный метод о-ва «Chemical Specialties Manufacturers Association» (США) для оценки жидких домашних инсектицидов. К. Бокарев

9110. **Метод испытания аэрозолей, предназначенных для борьбы с летающими насекомыми.**— (Aerosol test method for flying insects.—), Soap and Chem. Specialties, 1957, Blue Book and Catalog, 231—232, 270—271 (англ.)

Официальный метод о-ва «Chemical Specialties Manufacturers Association» (США). К. Бокарев

9111. **Испытание инсектицидных аэрозолей на стойкость при хранении.**— (Aerosol insecticides storage test.—), Soap and Chem. Specialties, 1957, Blue Book and Catalog, 229—230 (англ.)

Официальный метод о-ва «Chemical Specialties Manufacturers Association» (США). К. Бокарев

9112. **Экспериментальный метод определения внутреннего давления аэрозольных продуктов в легковесных контейнерах.**— (Tentative method for internal pressure determination of aerosol products in lightweight containers.—), Soap and Chem. Specialties, 1957, Blue Book and Catalog, 237, 269 (англ.)

9113. Метод испытания инсектицидов на тараканах.— (Cockroach spray test method.—), Soap and Chem. Specialties, 1957, Blue Book and Catalog, 223—224 (англ.)

Официальный метод о-ва «Chemical Specialties Manufacturers Association» (США). Ю. Фадеев

9114. Метод испытания аэрозолей на тараканах.— (Cockroach aerosol test method.—), Soap and Chem. Specialties, 1957, Blue Book and Catalog, 227—228, 271 (англ.)

Метод о-ва «Chemical Specialties Manufacturers Association» (США). К. Бокарев

9115. Токсичность пестицидов. Арранже (La toxicite des produits antiparasitaires. Harranger Jean), Hortic. mosell., 1956, № 12, 27—38 (франц.)

Рассматриваются возможности отравления человека пестицидами при попадании в желудок, при вдыхании и при поглощении кожей. Описано токсич. действие и приведены максимально допустимые конц-ии в пищевых продуктах (на поверхности, внутри фруктов и овощей) некоторых пестицидов, а также их средние смертельные дозы. М. Морозова

9116. Токсические и фармакологические свойства пирофоса по сравнению с фосфаколом. Саляев В. Н. В сб.: Химия и применение фосфорорган. соединений. М., АН СССР, 1957, 372—375

Пирофос (тетраэтилмонотиопирофосфат) (I) и фосфакол (диэтил-*n*-нитрофенилфосфат) (II) сильные нервные яды с выраженными холинэргитич. свойствами, наиболее чувствительна к ним центральная нервная система. ДЛ$_{100}$ I и II (в *мг/кг*) равны соответственно: для морских свинок 0,4 и 1,6; для крыс 0,75 и 0,8; для мышей 1,6 и 1,8; для лягушек 500 и 70. Изучена миотич. и гипотензивная активность I по сравнению с II, фурамоном (III) и пилокарпином (IV) в опытах на глазах кроликов. IV (10%) менее эффективен, чем I (0,1%), II (0,1%), III (10%) соответственно в 3,5; 2,2 и 1,3 раза. Наилучший защитный эффект при интоксикации I и II показывают прозерин, пентафен и их смесь; наиболее слабый — у атропина. И. Мильштейн

9117. Алкилпирофосфаты, их фармакологические и токсикологические свойства. Шугаев Б. Б. В сб.: Химия и применение фосфорорган. соединений. М., АН СССР, 1957, 301—309. Дискус., 309—312

Изучены фармакологич. и токсикологич. свойства следующих фосфорорганич. соединений: $[(C_2H_5O)_2P{=}O]_2{=}NC_2H_5$ (I), $(C_2H_5O)_2P({=}O)N(C_2H_5)P({=}O)[N(CH_3)_2]_2$, $(C_2H_5)_2P({=}O)N(CH_3)P({=}O)[N(CH_3)_2]_2$, октаметила, $(C_2H_5O)P({=}S)OP({=}O)[N(CH_3)_2]_2$, пирофоса (II), LD_{100} (в *мг/кг*) которых для белых мышей и белых крыс равны соответственно: 17, 12; 140, 140; 180, 170; 22, 18; 22, 13; 0,9, 0,4. При лечении острого отравления алкилфосфатами собак наибольшее защитное действие оказывает искусств. дыхание, атропинизация и введение тиопентала. При изучении миотич. активности на кроликах наиболее эффективными оказались I и II (миотич. эффект до 32 час.) И. Мильштейн

9118. Активность пентахлоранизола против *Tilletia foetida* (Wallr). Liro в полевом опыте. Томан, Штёта (Účinnos pentachloranisolu proti *Tilletia foetida* (Wallr.) Liro v polním. pokuse. Toman Miroslav, Šťota Zdeněk), Pol'nohospodárstvo, 1957, 4, № 3, 583—586 (чешск.; рез. русск., нем.)

В полевых испытаниях протравитель, содержащий пентахлоранизол, оказался менее надежным против *Tilletia foetida* (Wallr.) Liro на озимой пшенице, чем гексахлорбензол и пентахлорнитробензол в практически применяемых дозах (200—400 *мг* на 1 *кг* семян). К. Бокарев

9119. Специфичность действия фунгицидных препаратов. Казарини, Пуччи (Specificità d'azione degli anticrittogamici. Casarini Bruno, Pucci Enrico), Atti Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1956, 21, № 5, 305—308 (итал.)

Различная чувствительность спор *Alternaria oleracea, Macrosporium sarcinaeforme, Cercospora beticola, Sclerotinia fructigena, Fusicladium dendriticum, Plasmopara viticola* к действию некоторых фунгицидных препаратов (хлорокиси Cu и Ca (16% Cu), этиленбисдитиокарбамат цинка, 2,4-дихлор-6-(*о*-хлоранилин)-1,3,5-триазин, каптан, ртутноорганич. препарат вердосан) указывает на то, что лабор. проверкой эффективности соединений на 1 виде грибков могут быть получены только ориентировочные данные. Е. Биллиг

9120. Остаточные количества мышьяка в растительных пищевых продуктах при применении в сельском хозяйстве инсектицидов, содержащих мышьяк. Крылова М. И., Вопр. питания, 1956, 15, № 6, 39—42

Овощи, плоды и ягоды, полученные с растений, обработанных за 25—30 дней до сбора урожая суспензиями, содержащими 0,15—0,2% парижской зелени или 0,2—0,3% арсената Ca или Na, содержат незначительное кол-во As. Предельно допустимой конц-ией автор считает ⩽ 0,5 *мг* As на 1 *кг* сырого продукта. И. Мильштейн

9121. Борьба с сорняками в промышленности. Слосон (Industrial weed control now big business, weed conference reveals. Slawson H. H.), Pest Control, 1957, 25, № 6, 20—21, 62 (англ.)

Гербициды находят широкое применение для борьбы с сорняками на ж. д., электрич., телефонных и телеграфных линиях, нефтепроводах, газопроводах, для предохранения лесов от пожаров и т. п. К. Бокарев

9122. О возможности применения альфа-хлор-N,N-диаллилацетамида для борьбы с овсюгом в посевах кукурузы. (Предварительное сообщение). Березовский М. Я., Семенов Н. К., Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1957, вып. 28, 78—82

Диэтиламид хлоруксусной к-ты (I) получен взаимодействием р-ра 113 *г* (1 моль) $ClCH_2COCl$ (II) в 280 *мл* абс. эфира с 146 *г* (2 моля) диэтиламина при перемешивании и охлаждении до 10—15°. Т. кип. 190—192°/25 *мм*. Диаллиламид хлоруксусной к-ты (III) приготовлен аналогично из II и диаллиламина. I и III — жидкости светло-желтого цвета, растворимость I в воде при 25° 8,55%, III — 1,97%. I и особенно III отличаются повышенным гербицидным действием на овсюг в фазе прорастания семян и значительно менее токсичны для кукурузы. III представляет интерес как возможный гербицид для уничтожения овсюга в посевах кукурузы. К. Бокарев

9123. N-(альфа-нафтил)-фталаминовая кислота как гербицид в посевах тыквенных культур. Березовский М. Я., Семенова Н. К., Докл. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1957, вып. 28, 349—354

N-1-нафтилфталаминовая к-та (I) получена из фталевого ангидрида и α-нафтиламина в ацетоновом р-ре. В посевах огурцов и, возможно, других тыквенных культур I является обнадеживающим гербицидом против однолетних двудольных и некоторых злаковых сорняков. Гербицид следует применять в дозе 4—5 *кг/га* в виде дуста для опыливания почвы до или вскоре после появления всходов. В качестве гербицида для сорняков моркови I не пригодна. К. Бокарев

9124. Этил-N,N-ди-*н*-пропилтиолкарбамат.—(EPTC.—), Farm Chemicals, 1957, 120, № 2, 44—47 (англ.)

Этил-N,N-ди-*н*-пропилтиолкарбамат (I) эффективен

как гербицид избирательного действия в посевах клевера, кукурузы для борьбы с широколиственными сорняками при внесении в почву сразу после посева культур в дозе 5,6—11,2 *кг/га*. I в указанных дозах безвреден для культурных растений и сильно поражает широколиственные сорняки (зеленый и громадный батлачик, дикий овес, марь, райграсс) в период прорастания семян и появления их всходов. I более эффективен на влажных почвах. Послевсходовая обработка I посевов кукурузы, хлопчатника, овса, бобов, моркови, томатов, сахарной свеклы и редиса в дозе 5,6—11,2 *кг/га* безвредна для культурных растений и сорняков. С. Куколенко

9125. **Подавление роста растений некоторыми производными нитрофенилмочевины.** **Андерсон, Бакман, Мак-Лейн, Дин** (Inhibition of plant growth by some nitrophenylureas. Anderson Burton R., Bachman Verman C., McLane Stanley R., Dean Edward W.), Weeds, 1957, 5, № 2, 135—137 (англ.)

На бобах, томатах и овсе в дозах 0,28, 0,56 и 1,12 *кг/га* (с добавлением эмульгатора твин-20) испытаны 12 производных нитрофенилмочевины: N-(3-нитро-4-хлор-(I), N-(*о*-нитро-, N-(*м*-нитро-(II), N-(*n*-нитрофенил)-N′,N′-диметилмочевина (III), N-(*о*-нитро-, N-(*м*-нитро-, N-(*n*-нитрофенил)-, N′-метилмочевина, N-(*м*-нитро-, N-(*n*-нитрофенил)-N′,N′-диэтилмочевина, N-(*м*-нитро)-, N(*n*-нитрофенил)-N′-метил-N′-этилмочевина. Для сравнения в тех же дозах испытан монурон. Введение нитрогруппы, особенно в орто- или мета-положение, повышает гербицидную активность соединений, изменение в активности наблюдалось и при изменении алкилов. Наиболее активны I и II, в дозе 1,12 *кг/га* высоко активна III. Л. Стонов

9126. **Уничтожение растений, обитающих в воде и на сырых участках земли.**— (Désherbage des plantes aquatiques et des terrains humides.—), Chim. et agric., 1957, № 15, 15—17, 19—23 (франц.)

Для борьбы с двудольными и некоторыми однодольными водяными растениями применяют аминовую соль 2,4-Д в дозе 7,5—10 *л/га*, против злаковых растений — далапон в дозе 15—25 *кг/га*, против древесных и полудревесных — 2,4,5-Т в дозе 300—500 *мл* концентрата на 100 *л* воды и гербимор НТ (гербицид сплошного действия) в дозе 20—35 *кг/га* против многих водяных растений. К. Бокарев

9127. **Испытания гербицидов против сорняков фасоли.** **Детру, Фастратс, Лавалле** (Essai de désherbage chimique des cultures de haricots. Detroux L., Faestraets L., Lavalleye M.), Parasitica, 1957, 13, № 2, 64—71 (франц.)

В качестве предвсходовых гербицидов испытаны NH_4-соль динитро-вторбутилфенола (I), масляная эмульсия C_6Cl_5OH и 2,4-дихлорфеноксиэтилсульфат Na. I испытан так же, как послевсходовый гербицид. Лучшие результаты получены с I. К. Бокарев

9128. **Экология и борьба с сорняками в Този на востоке Центрального Судана.** **Бантинг, Ли** (The ecology and control of weeds at Tozi in East Central Sudan. Bunting A. H., Lea J. D.), Empire J. Exptl Agric., 1957, 25, № 97, 40—50 (англ.)

Хорошее подавление сорняка *Ipomoea cordofana* в хлопчатнике, кунжуте, земляном орехе и сорго без повреждения культур достигнуто при предпосевном применении Na-соли 2,4-Д в дозе 0,28 *кг/га*. Более высокие дозы гербицида (0,56 и 1,12 *кг/га*) снижают урожай хлопка и кунжута. Сорняк *Lactuca taraxacifolia* уничтожают применением 2,4-Д, взятой в кол-ве 8,96 *кг/га*, эфира 2,4,5-Т (22,4 *кг/га*) и $NaClO_3$ (11 *кг/га*). Сорняк *Corchorus tridens* в посевах сорго уничтожают применение 2,4-Д в дозе 1,12 *кг/га*. Л. Стонов

9129. **Гиббереллова кислота: потенциальный химикат для сельского хозяйства.** **Кемп, Фуллер, Дейвидсон** (Gibberellic acid: a potential agricultural chemical. Kemp H. J., Fuller R. G., Davidson R. S.), Agric. Chemicals, 1957, 12, № 4, 30—31 (англ.)

Гибберелловая к-та (I) растворима в C_2H_5OH, ацетоне, воде, водн. р-ры ее очень устойчивы при различных pH. I быстро поглощается и передвигается в растениях, проникая через корни и эпидермис стебля и листьев. В дозе < 1 *μг* на растение вызывает видимое действие, вызывая удлинение стеблей, листьев, увеличение сырого и сухого веса, повышая ассимиляционную способность, содержание глюкозы в молодых тканях, амилазы в прорастающих семенах, увеличивая водоотдачу и транспирацию. У двухлетних растений I вызывает формирование стебля, цветение и обсеменение в первый год без прохождения растением холодного периода. Л. Стонов

9130 К. **Химическая борьба с сорняками.** **Смирнов Б. М., Воробьева Н. Ф.** Саратов. Книгоиздат, 1957, 71 стр., илл., 90 коп.

9131 Д. **Обработка семян кукурузы, сои и сорго фосфорорганическими инсектицидами.** **Митчелл** (Organic phosphate insecticides as seed treatments on corn, soybeans and sorghum. Mitchell Wallace Clark. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll., 1955), Iowa State Coll. J. Sci., 1957, 31, № 3, 480—481 (англ.)

9132 Д. **О причинах избирательного действия гербицидов — производных феноксиуксусных кислот.** **Воейтехова В. А.** Автореф. дисс. канд. с.-х. н. Научн. ин-т по удобр. и инсектофунгицидам. М., 1956

9133 П. **Способ получения эфиров сульфокислот.** **Веглер, Греве, Мельхозе** (Verfahren zur Herstellung von Sulfonsäureestern. Wegler Richard, Grewe Ferdinand, Mehlhose Kurt) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 943050, 9.05.56

Соответствующие эфиры сульфокислот образуются при р-ции циклич. оксимидов (янтарной, фталевой, тетрагидрофталевой, нафталевой или хинолиновой к-т) общей ф-лы O=CRC(O)NOH (с циклической связью; R — алифатич., ароматич или гетероциклич. радикал) с галоидангидридами сульфокислот (CH_3SO_2Cl, $ClCH_2SO_2Cl$, Cl_3CSO_2Cl, $C_4H_9SO_2Cl$, $C_6H_5SO_2Cl$, $NO_2C_6H_4SO_2Cl$, $C_6H_4(SO_2Cl)_2$, $(C_2H_5O)SO_2Cl$, $(C_6H_5O)SO_2Cl$, $(CH_3)_2NSO_2Cl$, $C_5H_{10}NSO_2Cl$, SO_2Cl_2 и др.) лучше в р-рителях при (или без) нагревании. Целесообразно брать в р-цию щел. (Na) или щел.-зем. (Ca) соли оксимидов. Кроме того, можно использовать соли третичных аминов (N-диметилциклогексиламина, пиридина), полезно использовать избыток третичного основания в качестве р-рителя. Р-цию лучше проводить в отсутствие воды (напр., в диоксане или толуоле), однако в случае мало реакционноспособных сульфохлоридов присутствие воды не мешает. Образующиеся эфиры сульфокислот являются большей частью очень хорошо кристаллизующимися в-вами, особенно эфиры аминосульфокислот; эфиры, полученные из алкилсульфокислот с большим алкильным остатком или несущие большие алкильные остатки в аминогруппе, имеют низкую т-ру плавления или являются жидкими. Смесь 168 *г* **Na-соли оксимида** $\Delta^{4,5}$-тетрагидрофталевой к-ты (1, оксимид), 80 *мл* C_6H_6 и $ClCH_2SO_2Cl$ энергично перемешивают до просветления, еще теплую разбавляют 100 *мл* ClC_6H_5, отсасывают, твердую фазу экстрагируют C_6H_6, получают 195 *г* эфира I и $ClCH_2SO_3H$

(II эфир), т. пл. 81,5—82° (из $CH_3COOC_2H_5$). Получение I: смесь 600 *г* ангидрида $\Delta^{4,5}$-тетрагидрофталевой к-ты, 360 *г* $HONH_2 \cdot HCl$, 275 *г* Na_2CO_3 и 1250 *г* воды нагревают 1,5 часа при 95—100°, оставляют на 12 час. и после перекристаллизации и сушки осадка в вакууме при 125° получают 360 *г* I, т. пл. 96—98° (из CH_3OH); 84 *г* растворяют в 350 *мл* горячего ацетона, охлаждают до 20°, прибавляют при перемешивании 0,5 моля р-ра $NaOCH_3$, получают 90 *г* Na-соли I (высушена при 100° в вакууме). Смесь 216 *г* Na-соли оксимида фталевой к-ты (III, оксимид), 200 *мл* сухого ClC_6H_5 и 175 *г* $(CH_3)_2NSO_2Cl$ перемешивают в течение 2,5 часа при 90° и 2,5 часа при 110°, добавляют 3 *л* диоксана, фильтруют, фильтрат упаривают в вакууме, дистиллят используют для дальнейшей экстракции остатка. Из упаренных фильтратов получают 175 *г* эфира III и $(CH_3)_2NSO_3H$ (**IV**, эфир), т. пл. 136—140°. Из маточного р-ра при дальнейшем упаривании получают еще 45 *г* **IV** с т. пл. 110—125°; чистый эфир т. пл. 140—141° (из бзл.). Перемешивают 34 *г* Na-соли III и 27,4 *г* $ClCH_2SO_2Cl$ в 85 *мл* ClC_6H_5 15 мин. при 70°, разбавляют петр. эфиром, получают 29 *г* эфира III и $ClCH_2SO_3H$, т. пл. 182° (из 500 *мл* $CH_3C_6H_5$). Смесь 50 *г* Na-соли I и 100 *мл* $(CH_3)_2NSO_2Cl$ перемешивают в течение 15 час. при 20° и немного при 90°, добавляют 200 *мл* C_6H_6, фильтруют теплым, удаляют в вакууме C_6H_6 и избыток $(CH_3)_2NSO_2Cl$, получают 40 *г* эфира I и $(CH_3)_2NSO_3H$, т. пл. 100° (из бзл.). Перемешивают 36 *г* Na-соли I и 34 *г* $C_6H_5SO_2Cl$ с небольшим кол-вом C_6H_5Cl, после окончания экзотермич. р-ции снова перемешивают в течение 15 мин., затем прибавляют 200 *мл* $C_6H_5CH_3$, нагревают до кипения, фильтруют и из фильтрата получают 36 *г* эфира I и $C_6H_5SO_3H$, т. пл. 122,5° (из $CH_3COOC_2H_5$). Смесь 18,5 *г* Na-соли III, 150 *мл* C_6H_5Cl и 21,1 *г* 4-$ClC_6H_4SO_2Cl$ перемешивают 5 час. при 75°, получают 29 *г* эфира III и 4-$ClC_6H_4SO_3H$ (**V**, эфир), т. пл. 181° (из $CH_3C_6H_5$). Нагревают 50 *г* Na-соли III и 67 *г* 3,4-$Cl_2C_6H_3SO_2Cl$ в 30 *мл* ClC_6H_5 при 130°, еще горячую смесь перемешивают с 200 *мл* C_6H_5Cl, фильтруют, фильтрат упаривают, получают 52 *г* эфира III и 3,4-$Cl_2C_6H_3SO_3H$, т. пл. 144,5—145,5° (из $CH_3COOC_4H_9$). Смешивают 40 *г* Na-соли I и 52 *г* 3,4-$Cl_2C_6H_3SO_2Cl$ в 60 *мл* C_6H_5Cl, после окончания экзотермич. р-ции перемешивают с 200 *мл* C_6H_5Cl и тотчас фильтруют, к фильтрату добавляют петр. эфир, получают 55 *г* эфира I и 3,4-$Cl_2C_6H_3SO_3H$, т. пл. 110—112°. Смесь 50 *г* Na-соли I, 45,4 *г* $(CH_3)_2NSO_2Cl$ и 60 *мл* C_6H_5Cl перемешивают 2,5 часа при 95—100°, охлаждают, добавляют 200 *мл* C_6H_6, фильтруют, фильтрат обрабатывают активированным C и кизельгуром и упаривают в вакууме, получают 34 *г* эфира I и $(CH_3)_2NSO_3H$, т. пл. 68—70° (из сп.). Аналогично из 50 *г* Na-соли I, 48,5 *г* $C_5H_{10}NSO_2Cl$ и 40 *мл* C_6H_5Cl (при перемешивании 1,5 часа при 90—95° и добавлении 300 *мл* C_6H_5Cl) получают 27 *г* эфира I и $C_5H_{10}NSO_3H$, т. пл. 118—121° (из CCl_4). 50 *г* Na-соли III и 60 *г* $(C_2H_5)_2NSO_2Cl$ перемешивают 12 час. при 90—100°, получают 71 *г* эфира III и $(C_2H_5)_2NSO_3H$ (**VI**, эфир), т. пл. 77—78°. Смесь 50 *г* Na-соли III, 49 *г* $C_5H_{10}NSO_2Cl$ и 55 *мл* C_6H_5Cl перемешивают 4 дня при 100°, получают 72 *г* эфира III и $C_5H_{10}NSO_3H$ (**VII**, эфир), т. пл. 149—150°. К смеси 18 *г* Na-соли оксимида янтарной к-ты (**VIII**, оксимид) и 30 *г* C_6H_5Cl при 30—40°, и перемешивании прибавляют по каплям 32 *г* 3,4-$Cl_2C_6H_3SO_2Cl$, перемешивают 15 мин. при 90—100°, получают 30 *г* эфира **VIII** и 3,4-$Cl_2C_6H_3SO_3H$, т. пл. 158° (из 750 *г* $CH_3C_6H_5$). Получение **VIII**: 75 *г* ангидрида янтарной к-ты растворяют в метанольном р-ре H_2NOH (0,75 моля H_2NOH), удаляют CH_3OH, нагревают 1,5 часа при 160° в вакууме, экстрагируют 1 *л* $CH_3COOC_2H_5$, экстракт фильтруют, затем охлаждают до 0°, получают 20 *г* в-ва с т. пл. 96—98°, остаток после первой экстракции еще раз экстрагируют маточным р-ром, упаривают в вакууме, получают 27 *г* в-ва с т. пл. 90—94°; все в-во (47 *г*) кристаллизуют из смеси C_3H_7OH-C_6H_6, получают 40 *г* **VIII**, т. пл. 98—98.5°. К смеси 40,7 *г* **III**, 35,5 *г* $(CH_3)_2NSO_2Cl$ и 27 *мл* C_6H_5Cl при перемешивании и охлаждении льдом постепенно прибавляют р-р 33 *г* N-диметилциклогексиламина в 10 *мл* C_6H_5Cl. Когда масса станет очень вязкой, смесь переносят в ступку и порциями прибавляют остаток р-ра амина при энергичном растирании массы, затем ее оставляют на 1 час, отжимают и сушат в вакууме при 55°, тщательно промывают водой, снова сушат в вакууме над $CaCl_2$ и получают эфир III и $(CH_3)_2NSO_3H$, выход 58—85%, т. пл. 137—140°. К р-ру 41 *г* **III** и 35 *г* смеси хлорангидридов алкилсульфокислот (средний мол. в. ~ 140) в 200 *мл* ацетона при энергичном перемешивании в течение 30 мин. прибавляют р-р 10 *г* NaOH в 100 *мл* воды при 0 +5°, перемешивают 1 час, кристаллы промывают водой и CH_3OH, получают смесь эфиров III и алкилсульфокислот, выход 73%, т. пл. 138—147°. К суспензии 41 *г* **III** в 200 *мл* воды прибавляют по каплям при 15° и перемешивают 15 мин. р-р 10 *г* NaOH в 50 *мл* воды, затем прибавляют 0,5 *г* алкилнафталинсульфата. При 10—15° р-р 35 *мл* смеси алкилсульфохлоридов (средний мол. в. ~ 140) в 50 *мл* CH_3OH перемешивают 30 мин, осадок промывают водой и CH_3OH, получают смесь эфиров III и алкилсульфокислот, выход 60%; если вместо р-ра NaOH берут р-р 28 *г* Na_2CO_3 в 100 *мл* воды и не добавляют алкилнафталинсульфата, то получают смесь эфиров III и алкилсульфокислот с выходом 85%. К р-ру 33 *г* оксимида 3,6-эндометилен-$\Delta^{4,5}$-тетрагидрофталевой к-ты и 49.1 *г* 3,4-$Cl_2C_6H_3SO_2Cl$ в 300 *мл* C_6H_6 постепенно прибавляют при перемешивании в течение 1 часа 17 *г* C_5H_5N, воду и получают эфир оксимида 3,4-эндометилен-$\Delta^{4,5}$-тетрагидрофталевой к-ты и 3,4-$Cl_2C_6H_3SO_3H$, выход 70%, т. пл. 107—108°. К смеси р-ра 4 *г* эмульгатора (на основе оксидифенил-окись этилена или другого подходящего эмульгатора) в 200 *мл* воды и 41 *г* III при энергичном перемешивании и охлаждении льдом прибавляют одновременно 34 *г* смеси алкилсульфохлоридов (средний мол. в. ~ 140) и 100 *мл* 10%-ного NaOH с такой скоростью, чтобы т-ра не поднималась выше 15°, при этом следует, чтобы pH среды не было выше 7, перемешивают 30 мин., осадок промывают водой и CH_3OH, получают смесь эфиров III и алкилсульфокислот, т. пл. 138—150°. Получающиеся эфиры, особенно эфиры аминосульфокислот, высокоактивны в качестве фунгицидов для зеленых растений. При испытании с *Phytophtora infestans* **II**, **IV**, **V**, **VI** и **VII** в конц-ии 0,05% оказались не фитотоксичными и тормозили прорастание спор соответственно на 80, 80, 75, 70, 90%, а **II**, **IV** и **VII** в конц-ии 0,025%, на 70, 75, 45%. **IV** активно также против *Plasmopara vitticola*. Г. Швехгеймер

9134 П. Инсектицидные S-(полихлортетрагидропиран)-O,O-диэтилдитиофосфаты. Спек (Insecticidally active S-(polychloro-tetrahydrapyranyl)-O,O-diethyldithiophosphate. Speck Rhoads M. [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2766172, 9.10.56

S-(ди-, три- или тетрахлортетрагидропиран-2)-O,O-диалкилдитиофосфаты общей ф-лы I (Iа $n = 2$, R—C_2H_5; Iб $n = 3$, R—C_2H_5; Iв $n = 4$, R—C_2H_5; Iг $n = 3$, R — *изо*-C_3H_7; Iд $n = 3$, R—C_3H_7; Iе $n = 3$, R — *втор*-C_4H_9; Iж $n = 3$, R—CH_3) получают взаимодействием три-(II), тетра-(III) или пентахлортетрагидропирана (IV) с O,O-диалкилдитиофосфорной к-той в инертном р-рителе в присутствии в-в, связывающих образующийся HCl; вместо к-т могут быть взяты их

соли. Для получения исходных II—IV тетрагидропиран действием Cl при —10° превращают в 2,3-дихлортетрагидропиран, дальнейшее хлорирование которого при —15° приводит ко II; Cl_2 и II в CCl_4 при 40—60° и УФ-освещении дают III, хлорированием которого на свету в кипящем CCl_4 получают IV. К р-ру 15,8 г пиридина и 0,2 г гидрохинона в 150 г C_6H_6 при перемешивании добавляют в течение 15 мин. 42,5 г O,O-диэтилдитиофосфорной к-ты (V) и затем 19 г II. Смесь нагревают при 40—60° 6,5 часа, затем добавляют воду, органич. слой отделяют, промывают 5%-ным NaOH, водой, сушат Na_2SO_4, отгоняют р-ритель в вакууме и получают 34 г **Ia**, т. кип. 85°/0,5 *мм*. К р-ру 6,8 г C_2H_5ONa в 100 г абс. C_2H_5OH постепенно добавляют при 30° 38,8 г **V**, 0,2 г гидрохинона и 21,4 г **III**, смесь кипятят 2 часа, добавляют воду, органич. слой растворяют в эфире и получают из него 21,5 г **Iб**, бледно-оранжевое масло, т. кип. 80°/0,3 *мм*. Аналогично нагреванием р-ра 25,8 г **IV**, 0,2 г гидрохинона и 41,6 г Na-соли **V** в 120 г абс. C_2H_5OH при 55° (4 часа) получают 20 г **Iв**, т. кип. 70°/0,4 *мм*; а кипячением (6 час.) смеси 46 г O,O-диизопропилдитиофосфорной к-ты, 200 г C_6H_6, 0,2 г гидрохинона, 15,8 г пиридина и 15,7 г **III** получают 36 г **Iг**. Синтезированы также **Iд**, **Ie**, **Iж**. **I** являются инсектицидами с длительным остаточным действием и отличаются высокой токсичностью при малых конц-иях. 0,00025—1%-ные водн. эмульсии для опрыскивания готовят из концентратов, содержащих, напр., на 1 г I 1 *мл* C_6H_6 и 1 *мл* эмульгатора — производного полиоксиалкиленмонолаурата (твин 20). При опрыскивании растений получена 100%-ная смертность (в скобках указана конц-ия (в %) эмульсии на действующее в-во): гороховой тли (**Ia** 0,05, **Iб** 0,025, **Iв** 0,025); мексиканского бобового жука (**Ia** 0,05, **Iб** 0,025, **Iв** 0,025); комнатных мух (**Ia** 0,05, **Iб** 0,05); двупятнистого клеща (**Ia** 0,025, **Iб** 0,025, **Iв** 0,025), а также 92—96%-ная смертность мух (0,025% **Iв**) и 80%-ная смертность червеца (**Iв** 0,05 *г*). Через 29 дней после опрыскивания растения оставались токсичными и давали 100%-ную смертность двупятнистого паутинного клеща. Г. Швиндлерман

9135 П. N-замещенные 2-тионо-4-кето-1,3-тиазаны. Бауэрс, Бенгиат (3-substituted-2-thiono-4-keto-thiazanes. Bowers James Basil, Benghiat Isaac) [Stauffer Chemical Co.]. Пат. США 2727035, 13.12.55 [Chem. Abstrs. 1956, **50**, № 15, 10800 (англ.)]

Тиазаны общей ф-лы $SC(S)NRCOCH_2CH_2$ (где R — n-$CH_3OC_6H_4$ или n-XC_6H_4, X — галоид) являются эффективными фунгицидами. Их получают в две стадии, напр.: к 432 г n-$CH_3OC_6H_4NHCS_2NH_4$ в 1 *л* ледяной воды прибавляют по каплям 146 г β-пропиолактона (т-ра ⩽ 20°), оставляют на 1 час, отфильтровывают продукт, промывают водой и сушат, получая с теоретич. выходов промежуточный продукт (I); т. пл. 154—155° (из водн. сп.). 200 г I нагревают до 73° с 400 г $(CH_3CO)_2O$ и 0,4 *мл* конц. H_2SO_4; т-ра после этого повышается до 125°. Смесь охлаждают, смешивают с водой, отфильтровывают твердое в-во, настаивают его с 1 *л* ацетона и 1,5 *л* *изо*-C_3H_7OH, фильтруют и, охладив фильтрат, получают 94 г желтого N-(метоксифенил)-2-тион-4-кето-1,3-тиазана, т. пл. 152—154°. Аналогично (но при 3-часовом нагревании с обратным холодильником) получают N-(n-хлорфенил)-2-тионо,-4-кето-1,3-тиазан; выход 89%, т. пл. 156—157°. Г. Швиндлерман

9136 П. Нитроалкилпроизводные нитротиофенметанола. Миллер (Nitro alkyl derivatives of nitrothiophenemethanol. Miller Robert E.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2717254, 6.09.55 [Chem Abstrs, 1956, **50**, № 12, 8738 (англ.)]

Соединения общей ф-лы $XCH(OH)CRR'NO_2$ (где R—H или алкил, содержащий 1—3 атома C, R'—H или CH_3 и X—5-нитро-2-тиенил), являющиеся фунгицидами и нематоцидами, получают конденсацией бисульфитного комплекса 2-тиофенового альдегида с щел. солью нитроалкана в инертном р-рителе при комнатной или слегка повышенной т-ре. Напр., 8,9 г 5-нитро-2-тиофенового альдегида добавили при сильном перемешивании к 5,8 г $NaHSO_3$ в 100 *мл* дистилл. воды, затем при сильном перемешивании и охлаждении льдом прибавили 4,4 г $C_2H_5NO_2$ и 2,6 г NaOH в 10 *мл* дистилл. воды; после 2 час. перемешивания смесь оставили на ночь и получили оранжевый осадок 5-нитро-α-(1-нитроэтил)-2-тиофенметанола (I), т. пл. 113—114° (из бзл.). I задерживает рост грибков *Aspergillus niger* и легко превращается в 5-нитро-2-(2-нитропропенил)-тиофен, представляющий собой мономер, способный полимеризоваться и являющийся биологич. ядом. Аналогично приготовлены следующие 5-нитро-α-(нитроалкил)-2-тиофенметанолы (перечислены нитроалкилы): O_2NCH_2, O_2NCHCH_3, $O_2NCHC_2H_5$, $O_2NC(CH_3)_2$, $O_2NCHC_3H_7$. Г. Швиндлерман

9137 П. Вещества, отпугивающие насекомых. Мартин (New cyclohexyl-1-cyano-1-(acyl-n-alkul)-amines. Martin Henry) [Cilag Ltd]. Пат. США 2719168, 27.09.55 [Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 6, 4205 (англ.)]

1-Циан-N-ацил-N-алкилциклогексиламины получают из 1-циан-N-алкилциклогексиламинов и хлорангидридов к-т, напр.: 138 г 1-циан-N-метилциклогексиламина в 250 *мл* C_6H_6 при охлаждении обрабатывают 58 г C_3H_7COCl, отфильтровывают выпавший хлоргидрат и промывают осадок C_6H_6; из фильтрата, после промывания водой и 5%-ным NaOH, высушивания, отгонки р-рителя и кристаллизации из гексана получено 102 1-циан-N-бутирил-N-метилциклогексиламина, т. пл. 56°. Аналогично получены (перечислены — ацил, алкил, т. кип. в °/*мм*, т. пл. в градусах): CH_3CH_2CO, CH_3, 125—127/0,5, 58—59; $CH_3CHCHCO$, CH_3, 136—138/0,16, 73,5—74; C_5H_9CO, CH_3, 140/0,12, 45,5—47; C_6H_5CO, CH_3, —, т. пл. 131—133; *о*-$ClC_6H_4COC_2H_5$, —, т. пл. 99,5—101,5; *n*-$ClC_6H_4CH_2CO$, CH_3, —, т. пл. 143—144. Г. Швиндлерман

См. также: Инсектициды: анализ 7696, 7697, 7713. Бактерициды и фунгициды: синтез 7988; зависимость активности от хим. строения 3202Бх; предохранение древесины 9398, 9399; токсикология 8527, 8528. Регуляторы роста: синтез 7942, 8066; обзор 3381Бх; произ-во 8930; зависимость активности от хим. строения 3382Бх, 3383Бх; механизм действия 3131Бх; влияние радиации на активность 33965Бх; фермент, разрушающий гетероауксин 2968Бх; действие на растения 3385—3391Бх

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. Н. Белов*

9138. Первый международный конгресс по изучению эфирных масел. Водье (Premier congrès international d'études et de recherches sur les essences. Reggio de Calabre 27—28 et 29 mars 1956. Vodier Just), Inds parfum., 1956, **11**, № 9, 314—320 (франц.)

Краткие рефераты докладов на 1-м конгрессе по эфирным маслам. Начало см. РЖХим, 1957, 13352. Е. Смольянинова

9139. Распределение эфирного масла и цитраля в *Nepeta cataria* L. var. *citriodora* Balbis и влияние различных видов сушки на содержание этих веществ в сырье. Голубек, Кроулик (Die Verteilung des ätherischen Öls und des Citrals in *Nepeta cataria* L. var. *citriodora* Balbis und der Einfluß verschiedener Trocknungsarten auf den Gehalt dieser Stoffe in der Droge. Holubek J., Kroulik B.), Pharmazie, 1957, 12, № 1, 52—54 (нем.)

Установлено, что наибольшее кол-во эфирного масла (М) и цитраля (I) содержится в почках (а в период цветения — в цветах) и наименьшее кол-во — в стебле. Содержание М в растении определяют отгонкой с водяным паром в течение 4—5 час., а I — полярографич. методом. Показано, что сушка приводит к значительной потере М и I; наименьшие потери их достигаются при ИК-нагреве на расстоянии 70 *см*. С. Коро

9140. Эфирное масло розмарина. Хиль-Монтеро (El romero y su esencia. Gil Montero J.), Ion, 1956, 16, № 185, 698—700 (исп.)

Эфирное масло (М) розмарина содержит 16—19% борнеола, 25% цинеола, борнилацетат, борнилвалерианат, камфору, терпены. Летучая часть состоит из камфена и смеси *d*- и *l*-пинена. М, получаемое в Испании, отличается высоким содержанием стеароптена и борнеола (19,7%). Описано получение М перегонкой растений с водяным паром в полевых условиях и на ф-ке. Из 1500—2000 *кг* растения получают 10—20 *кг* М, при перегонке на ф-ке выход повышается на 40% и улучшается качество М. В Испании М употребляют в парфюмерии, косметике, фармации, медицине и для добавки к табаку. В последние годы из М стали получать камфору и цинеол. И. Гонсалес

9141. Исследование тайваньского цитронеллового масла. Е Бин-Сянь (Examination of Formosan citronella oil. Yeh Ping-Hsien), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1956, 47, № 12, 421—429 (англ.)

Приведены данные о произ-ве тайваньского цитронеллового масла за 1933—1955 гг. и о содержании в нем общего кол-ва спиртов и цитронеллаля (за 1951—1955 гг.). Установлено, что содержание цитронеллаля и общего кол-ва спиртов в этом масле выше, чем предусмотрено интернациональным стандартом. Выход масла 0,5—1%; константы: $n^{20}D$ 1,4648—1,4734, d^{15} 0,881—0,902; $[\alpha]D$ от 0° до —4°; содержание (в %): цитронеллаля 35—45; общее кол-во спиртов 85—95; гераниола 27,5—41,5. С. Коро

9142. Дихлорметан как растворитель для экстракции эфирных масел и смол. Ровести (Il cloruro di metilene come solvente per l'estrazione di essenze e di resinoidi. Rovesti Paolo), Riv. ital. essenze profumi, piante offic., olii veget., saponi, 1957, 39, № 1, 13—20 (итал.)

Описаны свойства дихлорметана (I) и его применение для экстракции. Приведены подробные данные о физ.-хим. свойствах I (технич. продукта), давлении паров I при различных т-рах, растворимости I в воде и воды в I в зависимости от т-ры. Отмечается, что I является наилучшим селективным р-рителем для эфирных масел и природных смол. Приведены данные по экстракции I 11 видов эфиромасличных растений и 12 различных смол. А. Верещагин

9143. К экстракции душистых веществ. Гюльден (Zur Extraktion von Duftstoffen. Gulden W.), Kosmetik-Parfum-Drogen-Rundschau, 1957, 4, № 1-2, 1—3 (нем.; рез. англ., франц.)

Обсуждается возможность замены экстракции дистилляцией при выделении душистых в-в из растительного сырья. Е. Киселева

9144. Экстракты пыльцы. Флоран (Les extraits de pollen. Florent R.), Parfum. mod., 1956, 48, № 53, 52—55 (франц.)

Описан метод сбора пыльцы цветов, приносимой пчелами, ее строение, методы определения и получение экстрактов пыльцы мацерацией. Особенно рекомендуется мацерация в органич. р-рителе, при которой в экстракт переходят витамины Е и Д, каротин, стерины и жиры, а затем мацерация пропиленгликолем, при которой получают продукты, растворимые в воде, не содержащие протеинов. Е. Смольянинова

9145. Дистилляция. Часть V. Расчет тарельчатых колонн и их характеристика. Часть VI. Высота, эквивалентная одной теоретической тарелке (ВЭТТ), в насадочных дистилляционных колоннах. Часть VII. Лабораторные дистилляционные колонки. Часть VIII. Различные особенности конструкций заводских дистилляционных установок. Часть IX. Разделение терпеновых фракций. Часть X. Разделение терпеновых фракций. Эллис, Фрешуотер (Distillation. Part V. Plate type column design and performance. Part VI. H. E. T. P. data in packed distillation columns. Part VII. Laboratory distillation columns. Part VIII. Miscellaneous features of distillation plant design. Part IX. The separation of terpene fractions. Part X. The separation of terpene fractions. Ellis S. R. M., Freshwater D. C.), Perfum. and Essent Oil Res., 1954, 45, № 12, 418—423; 1955, 46, № 1, 26—29; № 2, 62—66; № 3, 93—97; № 4, 128—131; № 5, 161—166 (англ.)

V. В дополнение к расчету процесса дистилляции в пром-сти эфирных масел изложена методика определения основных конструктивных параметров тарельчатых колонн (диам. колонны, максимально допустимой скорости паров, расстояния между тарелками, размеров сливных патрубков, размеров и числа колпачков, перепада давления и к.п.д. тарелок). Н. Кельцев

VI. Краткое изложение методов расчета высоты, эквивалентной одной теоретич. тарелке (ВЭТТ), для различных типов насадок в дистилляционных колоннах, применяемых в пром-сти эфирных масел.

VII. Краткое описание лабор. ректификационных тарельчатых колонн Брауна и Олденшоу, широко применяемых при работе под атмосферным и пониженным давлением (100—250 *мм* рт. ст.) и насадочных колонн, применяемых при более низких давлениях. Приведена схема лабор. вакуум-ректификац. установки.

VIII. Краткое описание и сравнение аппаратурных схем и отдельных узлов процессов периодич. и непрерывной дистилляции при атмосферном и пониженном давлении. Приведена схема автоматич. контроля для процесса непрерывной дистилляции.

IX. Изложен метод расчета процесса ректификации бинарных смесей на примере смеси *n*-цимол-цитраль, а также расчета необходимых размеров колонн.

X. Краткое изложение метода расчета процесса непрерывной ректификации на примере смеси *n*-цимол-цитраль и основ проектирования непрерывно действующих колонн. Ч. IV см. РЖХим, 1955, 50372. М. З.

9146. Примесь джинджерграссового масла к пальмарозовому. Нав (On the admixture of palmarosa oil with gingergrass oil. Naves Yves-René), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1957, 48, № 3, 117 (англ.)

Показана возможность применения ИК-спектроскопии для определения фальсификации пальмарозового масла (ПМ) более дешевым джинджерграссовым маслом (ДМ). Присутствие ДМ определяют измерением поглощения при 888—890 $см^{-1}$ (вызванного присутствием периллового спирта), после удаления дистилляцией дипентена и димонена, также обладающих поглощением в этой области. Присутствие карвона, содер-

жащегося в кол-ве 1% в ПМ и 1,5—2% в ДМ, поглощающего при 888—890 $см^{-1}$, определяют с помощью реактива Жирара. По интенсивности поглощения при этой длине волны оценивается присутствие ДМ, более бедного спиртами, но содержащего большее кол-во периллового спирта. Н. Любошиц

9147. **Запах нарцисса. Монсвин** (Narzissenduft. Monswin), Parfüm. und Kosmetik, 1957, 38, № 5, 258—259 (нем.; рез. англ., франц.)

Обсуждается возможность имитации натурального запаха нарцисса для создания цветочных композиций, отдушек для мыл, крема, лосьонов и т. д. Дана характеристика запаха натурального нарцисса сем. *Amaryllidaceae* и способ получения искусств. комплекса с запахом нарцисса. Приводится рецептура. Е. Ш.

9148. **Температура вспышки и воспламенения парфюмерных жидкостей. Будько И. С., Алешина А. И.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 6, 38—39

Определены т-ры вспышки и воспламенения парфюмерных жидкостей, равные для композиций: «Тройной» 76°, 90°, «Кармен» 20°, 22°, «1 Мая» 26°, 30°, «Белая ночь» 68°, 80°, «Кара-Нова» 21°, 24°, «Крымская фиалка» 22°, 24°, «Маска» 18°, 20°, «Алмаз» 20°, 24°, «Сирень» 33°, 42°, туалетная вода «Сирень» 44°, 85°, «Золотая осень» 85°, 100°; отдушек для пудры: «Магнолия» 87°, 100°, «Сирень» 94°, 108°, «Новая Заря» 83°, 93°, «Гвоздика» 54°, 95°, «Жирная» 42°, 73°, «Кармен» 88°, 100°, «Ландыш» 85°, 105°; композиций с настоями для духов: «Магнолия» 24°, 25°, «Герань» 26°, 29°, «Камелия» 25°, 28°, «Маки» 26°, 28°, «Анемон» 27°, 31°, «Майский ландыш» 20° 24°, «Кара-Нова» 19°, 21°; композиций с настоями для одеколона: «Герань» 27°, 30°, «Жасмин» 29°, 30°, «Кармен» 23°, 27°, «Светлана» 27°, 30°, «Фиалка» 25°, 30°, «Гелиотроп» 29°, 30°, «Гвоздика» 25°, 34°, «Кара-Нова» 20°, 25° соответственно. Данные получены в приборах Мартенс-Пенского и Абель-Пенского. Е. Киселева

9149. **Активные материалы животного и растительного происхождения в современной косметологии. Аваль** (Les matières actives d'origine animale on végétale dans la cosmétologie moderne. Avalle Nadja), Inds parfum., 1957, 12, № 2, 35, 37, 38 (франц.); Parfüm. und Kosmetik, 1957, 38, № 4, 217—218 (нем.)

Рассмотрено применение в косметике гидролизата кератина волос (I), молочнокислого концентрата (II), алейрона, витаминов и гормонов. Отмечено, что активная доза I составляет 5—10% в лосьонах для ухода за волосами и 20—30% в концентрате для хрупких ногтей. I способствует быстрому появлению плесени. При хранении в стерильных ампулах меняет цвет. II является активным материалом благодаря содержанию молочной к-ты, аминокислот, витаминов группы B, антибиотиков. Может быть введен только в крем с высоким содержанием воды, точным и постоянным pH и содержанием жира $\leqslant$ 10%. Оптимальная доза 8—10%. И. Вольфензон

9150. **Химия хлорофилла, его промышленное получение и применение. Паласьо-Мак-Леннан** (La clorofila química, preparación industrial y sus aplicaciónes. Palacio Mac-Lennan J. M., de), Afinidad, 1955, 32, № 153—154, 188—193 (исп.)

9151. **Эфиры сахарозы в косметике. Осипов** (Les esters de sucre dans les cosmétiques. Osipow Lloyd), Parfums, cosmét. savons, 1957, № 131, 17—20 (франц.)

Предложены новые моно- и диэфиры (Э) сахарозы с олеиновой, стеариновой (I) и других жирных к-т, в качестве детергентов и эмульгаторов, в частности рекомендуется их применение в кремах, лосьонах и других косметич. препаратах. Э получают алкоголизом. При взаимодействии р-ра 3 молей сахара в диметилформамиде, 1 моля метилового эфира I и ~ 0,1 моля щел. катализатора в вакууме при 90° образуется моно- и дистеарат сахарозы (в %): при длительности р-ции 3 часа 36 и 57; 6 час.— 70 и 24,3; 9 час.— 88 и 5,6; 12 час.— 89,5 и 3,8 соответственно. Э не токсичны, не раздражают кожи, обладают хорошей эмульгирующей способностью. Некоторые Э растворимы в воде, другие — в жирах. Пенообразующая способность незначительна и снижается так же, как и смачивающая способность, с увеличением мол. веса жирной к-ты. Приведена структура Э и таблицы поверхностного натяжения Э сахарозы и I, лауриновой, миристиновой, пальмитиновой и олеиновой к-т. Е. Смольянинова

9152. **Применение силиконов в косметике. Ришар** (Les silicones en cosmétologie. Richard A.), Inds parfum., 1957, 12, № 3, 85—87 (франц.)

В косметике применяют диметилполисилоксаны с вязкостью от 0,65—200 000 *сст*. В защитные кремы, предохраняющие кожу рук от действия солевых, кислых или щел. р-ров и прочих раздражающих кожу в-в, вводят $>$ 25% жидких силиконов (С). Питательные кремы, губная помада, театральный грим, содержащие С, устойчивы к действию влаги и т-ры. При применении зубной пасты, содержащей С, зубы покрываются очень тонкой бесцветной пленкой, предохраняющей от приставания зубного камня. Применение С сильно повышает качество бриллиантинов, кремов для бритья, кремов от загара. Приведены новые С, представляющие интерес для косметики, полученные введением в концы цепи диметилполисилоксана остатков салициловой к-ты, эфиров жирных спиртов или эфиров этилен- или пропиленгликоля. В. Красева

9153. **Соли фосфорных кислот в косметике. Фукс** (Die phosphorsauren Salze in der Kosmetik. Fuchs J.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 9, 231—233 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Введение смесей фосфатов (тетрапирофосфата K или Na, гексаметафосфата Na, ди- и трифосфатов K или Na и др.) в жидкие и порошкообразные шампуни, порошки и кремы для бритья препятствует осаждению известковых мыл, большому обезжириванию волос и дает прозрачные и пенистые р-ры. Добавка третичного фосфата кальция или диаммонийфосфата в зубные порошки и пасты предохраняет от кариоза. Е. Шепеленкова

9154. **Применение ацетоглицеридов в косметике с точки зрения реологии. Рюмеле** (Der rheologische Aspekt der Verwendung der Azetoglyzeride in der Kosmetik. Ruemele T.), Kosmetik-Parfüm-Drogen-Rundschau, 1957, 4, № 1-2, 3—4 (нем.; рез. англ., франц.)

Рекомендуется применять ацетоглицериды (АГ) в качестве заменителя касторового масла в губных помадах, как нежировую добавку в средствах для укрепления волос, в эмульсионных кремах. Введение АГ в губные помады повышает их устойчивость при повышенных т-рах, пластичность, тиксотропные свойства. Замена в губных помадах касторового масла на АГ исключает возможность отделения жидкой части. АГ улучшают пластичность восков и повышают устойчивость эмульсионных кремов. Приведены рецептуры губной помады и эмульсионного крема типа «масло в воде», содержащих АГ. А. Войцеховская

9155. **Вода и заготовка воды в косметической промышленности. Кунцман** (Wasser und Wasseraufbereitung in der kosmetischen Industrie. Kunzmann Th.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 9, 227—228 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны способы очистки воды в косметич. пром-сти и ее значение для изготовления косметич. препаратов. А. Зеленецкая

9156. Окраска пищевых и косметических продуктов. Гёб (Die Färbung von Lebensmitteln und Kosmetika. Goeb A.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 20, 590—591 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

9157. Возражения к работе Гёба «Окраска пищевых и косметических продуктов». Бесс (Erwiderung zur Arbeit «Die Färbung von Lebensmitteln und Kosmetika» von Goeb A. Böß J.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 20, 591—592 (нем.)

9158. Активные вещества в препаратах от загара. Бергвейн (The active principles in sun tan preparations. Bergwein Karl), Amer. Perfumer and Arom., 1957, **69**, № 5, 33—35 (англ.)

Приведен перечень в-в, предохраняющих кожу от раздражения и ожогов солнечными лучами, и несколько рецептур кремов, содержащих эти в-ва.

Е. Смольянинова

9159. Аэрозоли для упаковки косметических препаратов. Ди-Джакомо (Aerosols for packaging cosmetics. Di Giacome Victor), Amer. Perfumer and Arom., 1957, **69**, № 5, 45—50 (англ.)

Приведены рецептуры крема для бритья (указано на применение бутана в качестве распыляющего в-ва): шампуня, крема для рук, пенообразного одеколона, средств для волос, пудры, дезодорирующих в-в, приготовленных в виде аэрозолей. Дана краткая характеристика распыляющих в-в и метод наполнения распылителей. Е. Смольянинова

9160. Значение антибиотиков в косметике и смежных отраслях. Бейкер (Antibiotic considerations in the cosmetic and allied fields. Baker Wm. Burdell), Drug and Cosm. Ind., 1957, **80**, № 4, 458—460, 552—553 (англ.)

Обсуждаются возможности применения антибиотиков (тиротрицина, неомицина и бацитрацина, а также их экстрактов и производных) в косметич. препаратах. В настоящее время в этой области главным образом применяется титротрицин или его экстракт — грамицидин. Указано, что для полного выяснения приемлемости и возможностей применения неомицина, неомицинпальмитата, бацитрацина и др. необходимо накопление большого кол-ва данных. М. Землянухина

9161. Кожные биокатализаторы. Морелль (Les biocatalyseurs cutanés. Morelle Jean), Parfum. mod., 1956, **48**, № 53, 56—62, 64 (франц.)

Описано влияние на кожу водорастворимых витаминов: С, РР, Р, C_2, B_1, B_2, B_6 и жирорастворимых: А, Д, Е, К, F (особенно подчеркивается значение витаминов F); явления, происходящие в коже в связи с недостатком витаминов, и методы их обнаружения. Описаны свойства биостимулина и получение его методом Филатова. Е. Смольянинова

9162. Витамин Е в дерматологии и смежных с ней областях. Николовский (Vitamin E in der Dermatologie und ihren Grenzgebieten. Nikolowski Wolfgang), Parfüm. und Kosmetik, 1956, **37**, № 8, 425—428 (нем.)

9163. Экземы, вызываемые косметикой. Фридерих (Kontaktekzem und Kosmetika. Friederich), Parfüm und Kosmetik, 1956, 37, № 10, 551—553 (нем.)

По кол-ву заболеваний, вызываемых косметикой, первое место занимают средства для холодной завивки волос, затем отдушки, средства для горячей завивки волос, кожные кремы, губные помады и краски для волос. Обсуждается действие некоторых средств, правильность установления диагноза, терапия и средства для очистки чувствительной и легко раздражимой кожи. А. Войцеховская

9164. О методах испытания кожных моющих средств на коже. Блайх, Герлах (Beitrag zur Methode der Prüfung von Hautwaschmitteln auf der Haut. Blaich W., Gerlach U.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 1, 33—36 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

9165. Анализы в косметике. Велон (Cosmétologie analytique. Vélon Pierre), Parfum. mod., 1956, **48**, № 54, XIX—XX, XXII, XXIV, XXVI, XXVIII (франц.)

Обзор. Библ. 11 назв. Н. Л.

9166 П. Способ очистки ланолина (Procédé d'épuration de la lanoline) [Esperis Soc. An.]. Франц. пат. 1114197, 9.04.56

Для получения чистого бесцветного ланолина (I) без запаха I гидрируют в присутствии Ni—Cr-катализатора при 250—350° и 200—300 *ат*, затем горячий I фильтруют на фильтр-прессе и ректифицируют в глубоком вакууме. Для очистки взят I со следующими константами: т. пл. 42—44°, $n^{60}D$ 1,470, оптич. вращение —10°, кислотное число (КЧ) 0,5, содержание олеиновой к-ты (II) 0.25%, коэф. омыления (КО) 91—98, йодное число (ЙЧ) 27—30, ацетильное число (АЧ) 18—20, неомыляемая часть (НЧ) 48—52%, АЧ в НЧ 165—170, содержание холестерина (III) 2,7—2,9%; связанный III 11—12%. Получен I, имеющий т. пл. 49—50°, $n^{60}D$ 1,572, оптич. вращение —30°, КЧ 0,3, содержание II 0,15%. КО 3—10, ЙЧ 12—13, АЧ 95—115, НЧ 95—98, АЧ в НЧ 100—118, III 1,2%. Полученный I хорошо смешивается с водн. р-рами, образуя стойкие эмульсии. В. Красева

9167 П. Препараты для ухода за волосами и кожей головы. Уэлс, Мьюзел, Льюбау (Preparations for application to the hair and scalp. Wells F. V., Musel R. S., Lubowe J. I.), Англ. пат. 720561, 22.12.54

Предложен препарат для ухода за волосами, в состав которого входит эстрогенный гормон или гормоны в смеси с одной или несколькими аминокислотами: цистином, метионином, лизином, тирозином, фенилаланином и глицином. Содержание аминокислот 0,1—10%. Предпочтительно используют водн. препарат, содержащий NaCl или $NaHCO_3$, с pH 8—8,5. Он может представлять собой р-р, суспензию или эмульсию, ароматизированные и окрашенные, содержащие предохраняющее в-во, а также (необязательно) а) косметич. разбавители — моноэтиловый эфир диэтиленгликоля, полиэтиленгликоль (300), бензиловый спирт, пропиленгликоль, терпинеол, промышленные метилированные спирты, растительные масла, изопропилмиристат, и б) эмульгирующие и диспергирующие в-ва (смешанные эфиры полиэтиленгликоля 400 и к-т пальмоядрового масла, триэтаноламин, лаурилсульфат и эмульгирующий воск). Гормоны могут быть природные или синтетич. (эстрадиолбензоат). Л. М.

См. также: Эфирное масло из *Artemisia Capillaris* Thhub 8177. Динамика образования эфирных масел в течение индивидуального развития 3365Бх. *Эндо-экзо*-изомерия у алициклич. спиртов типа борнеола 7799. Новый тип превращения терпенов 8091. Полярографич. восстановление азуленкетонов 7326. Азулены и родственные вещества 7885. Сесквитерпены и азулены 8094, 8095. Строение: нового фуранового терпена 8099; тритерпенового спирта 8103. Исследование производных хлорофилла 8167, 8168

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

9168. Исследования оптической сенсибилизации фотографических эмульсий. 2. Влияние сенсибилизирующих красителей на проявление. Фуруя, Сэто, Сакамото (寫眞乳劑の光增感に關する研究. 第2報. 現像に及ぼす感光色素の影響について. 古谷一也, 瀬戸

雄三，坂本謙郎），小西六レビュウ，Konishiroku Rev., 1957, 8, № 1, 15—25 (японск.; рез. англ.)

Влияние сенсибилизирующего красителя галоидосеребряной эмульсии на процесс проявления исследовалось измерением: а) чувствительности фотографич. пластинок, не содержащих и содержащих красители-сенсибилизаторы, при длине волны 410 *мμ*, не лежащей в области поглощения красителей, но соответствующей зоне абсорбции галоидного серебра; в) адсорбции красителей AgBr. Наличие красителя не оказывает влияния на проявление в случае высокого pH проявителя, но тормозит процесс проявления при низком pH, напр. проявителем Д-76; эффект замедления усиливается с увеличением адсорбции красителя на AgBr. Замедляющее действие красителя на проявление не является решающим фактором при десенсибилизации эмульсии этим красителем. К. Мархилевич

9169. **Физические свойства кинопленки, значение их при проекции и изменения. Накамура.** （映畫フィルムの物理的性質に關する諸問題．映寫耐久性及び映像ゆがみを中心として．中村陽一郎），小西六レビュウ, Конисироку рэбю, Konishiroku Rev., 1957, 8, № 1, 26—39 (японск.; рез. англ.)

Рассматриваются вопросы срока годности пленки при проекциях и происходящие при этом изменения их механич. свойств и размеров. К. Мархилевич

9170. **Спектрозональная фотография. I. Задачи и принципы спектрозональной фотографии. Иорданский А. Н.,** Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, 2, № 1, 28—34

В результате проведенного исследования возможности выявления различных деталей объекта фотографирования при визуальном рассмотрении фотографич. изображения обоснован принцип спектрозонального фотографирования (СФ), обеспечивающего выявление максим. числа деталей объекта. Описан способ СФ с применением 2-слойных пленок с цветным проявлением (зоны эффективной светочувствительности, цвет образующегося красителя), а также указано строение основных типов пленок. СФ обеспечивает одновременное фотографирование в двух спектральных зонах и получение при цветном проявлении изображения, состоящего из двух частичных изображений, дополнительных по цвету, что усиливает их взаимное выявление при рассматривании в результате эффекта одновременного цветового контраста. Для фотографирования летних ландшафтов показано, что одна группа объектов наилучшим образом выявляется по отношению к лиственной растительности при фотографировании в зоне красных лучей, вторая — в зоне ИК-лучей. Установлено, что при длинах волн >820 *мμ* для отдельных объектов второй группы выявление деталей ухудшается. См. РЖХим. 1956, 44750. С. Бонгард

9171 П. **Студенение растворимых полимеров с присоединенными аминогруппами. Сэр** (Gelation of soluble polymers with attached amino groups. Sayre Edward Val) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2747998, 29.05.56

Светочувствительный слой фотографич. материала получают из поливинилового спирта (ПС), модифицированного р-цией с β-аминодиэтилацеталем (I) и задубленного парами формальдегида; в качестве светочувствительного в-ва материал содержит галоидные соли серебра. ПС модифицируют I следующим образом: 17 ч. ПС, полученного из поливинилацетата с вязкостью молярного р-ра в бензоле 22 *спуаз*, растворяют в 158 ч. воды. К р-ру прибавляют 175 ч. н. HCl и 5,26 ч. I. После взятия контрольной пробы смесь нагревают до 58°. Содержание аминного азота, как показывает титрование, увеличивается с удлинением времени нагревания. Пример. 100 *мл* 5%-ного водн. р-ра модифицированного полимера, содержащего ПС, 3,5 мол. % OH-групп которого связаны ацетильными остатками в аминоацетальдегид, смешивают с 1 *мл* 40%-ного формалина и pH доводят до 5. Этот р-р наносят слоем толщиной 0,15 *мм* на гидролизированный с поверхности лист ацетилцеллюлозы, подвергавшийся в течение нескольких минут действию 1%-ного р-ра едкого натра. Слой твердеет за 10 сек., не отстает от подложки и не растворяется при набухании при комнатной т-ре и в кипящей воде. К. Мархилевич

9172 П. **Фотографический материал с улучшенными физическими свойствами** (Matériel photographique à propriétés physiques améliorées) [Gevaert Photo-Producten N. V.]. Франц. пат. 1114721, 16.04.56

Для улучшения эластичности и гибкости к фотографич. желатиновым слоям прибавляют в-ва, содержащие карбамидную группу, замещ. у атома N, ф-лы $R'-CON(R'')(R''')$, где R' — H, алкил, замещ. алкил, оксиалкил, NH_2; R'' — H, алкил, замещ. алкил, O-ацилоксиалкил; R''' — алкил, замещ. алкил, арил, O-ацилоксиалкил. R' и R''', будучи замещ. или незамещ. алкильными группами, могут образовать кольцо. Примеры. 1) К фотографич. эмульсии с содержанием желатины 100 *г/л* прибавляют 10 *г* капролактама; 2) к эмульсии с содержанием желатины 100 *г/л* прибавляют 5 *г* β-ацетаминоэтилацетата; 3) к эмульсии с содержанием желатины 80 *г/л* прибавляют 4 *г* этилцитрата; 4) к эмульсии, содержащей 90 *г* желатины в 1 *л*, прибавляют 7 *г* трихлорнитропропилового спирта; 5) для получения фотографич. слоя вводят 20 *г* смягчителя GNM на 100 *г* сухой желатины. К. Мархилевич

9173 П. **Фотографический эмульсионный слой с 3-пиразолидоном. Худ, Крукшанк** (Photographic emulsion layer containing a 3-pyrazolidone. Hood Glay M., Crookshank Paul R.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США. 2751297, 19.06.56

Фотографические эмульсии в качестве в-в, ускоряющих проявление и стабилизирующих эмульсию, содержат производные 3-пиразолидона $CO-C(R')(R^2)-C(R^3)(R^4)-NR-NH$, где R — гетероциклич. группа или арил ряда бензола или нафталина; R', R^2, R^3 и R^4 — атом H, арил ряда бензола или нафталина или алкил с 1—4 атомами C. Приведен список рекомендуемых 27 в-в и ссылки на патенты, касающиеся изготовления и применения этих в-в. Пример 1. К образцам расплавленной AgBrJ-эмульсии прибавляют водн. р-ры производных пиразолидона, а именно: 1-фенил-3-пиразолидона, 4,4-диметил-1-фенил-3-пиразолидона, 4,4-диметил-1-(*n*-толил)-3-пиразолидона и 1-(4-β-оксиэтилфенил)-3-пиразолидона. После нанесения эмульсии на бумагу и сушки образцы экспонировали и проявляли 20—45 сек. одни непосредственно после изготовления, а другие после 3-дневного хранения при 49° и относительной влажности 60%, в обыкновенном метологидрохиноновом проявителе. Производные 3-пиразолидона существенно увеличивают контрастность эмульсии и стабилизируют эмульсию против падения контраста при хранении. Пример 2. К образцу медленно проявляющейся AgBrJ-эмульсии для процессов обращения прибавляют 8,77 *мг* 1-фенил-3-пиразолидона на 1 моль использованного $AgNO_3$. Эмульсию наносят на бумажную подложку. Экспонированный материал проявляют в гидрохиноновом проявителе с едкой щелочью. Для образцов эмульсии без пиразолидона при 15, 30 и 45 сек. проявления были получены гаммы 0,75, 0,98 и 1,05, а для образцов с пиразолидоном соответственно 1,08, 1,27 и 1,35. К. Мархилевич

9174 П. **Фотографические эмульсии с дубящими проявляющими веществами. Салминен, Ван-Аллан, Яккел** (Photographic emulsions containing

tanning developing agents. Salminen Ilmari F., Van Allan James A., Yackel Edward C.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2751295, 19.06.56

Некоторые производные катехина — 4-фенокси-, 4-(2-ди-*трет*-амил)фенокси-, 4-(2-циклопентенил)-, 1,2-диэтоксалил-4-фенокси-, 1,2-диэтоксалил-4-фенилкатехин и 1,2,3-триэтоксалилпирогаллол, вместе с проявляющими свойствами, дубят желатину, в особенности в незадубленных эмульсионных слоях. Эти в-ва особенно пригодны для изготовления матриц в гидратипии, так как позволяют получить рельефы, прокрашивающиеся по всей толщине и без вуали. Эти в-ва с преимуществом в отношении стабильности могут применяться и в задубленных эмульсиях для обычных фотографич. процессов, где местное дубление слоя не имеет значения. Пример 1. 50 *г* 4-феноксикатехина растворяют в 100 *г* дибутилфталата при нагревании до ~ 90° и прибавляют к 550 *мл* 5%-ного водн. р-ра желатины, содержащего 4 *г* сапонина, при 40°. Смесь пропускают через кол. мельницу и прибавляют к эмульсии, содержащей 1 моль галоидного серебра и 560 *г* желатины, в таком кол-ве, чтобы в эмульсии содержалось от $^1/_5$ до $^1/_3$ моля проявляющего в-ва на 1 моль галоидного серебра. Эмульсию наносят на бумажную подложку и сушат. Пример 2. К незадубленной AgBrJ-эмульсии, содержащей 1 моль галоидного серебра, прибавляют 15 *г* 4-феноксикатехина в 750 *мл* CH_3OH. Эмульсию наносят на основу из расчета 1 моля галоидного серебра на 32 $м^2$ слоя. Материал экспонируют под негативом, проявляют в р-ре Na_2CO_3 2 мин. и незадубленную желатину удаляют горячей водой. Желатиновую матрицу окрашивают и изображение переносят на пленку. Полученное изображение имеет хорошую резкость. Описано изготовление 4-феноксикатехина. К. Мархилевич

9175 П. Вещества, предотвращающие деградацию фотографического изображения, и эмульсии с этими веществами. Кендалл (Photographic antiplumming agents and emulsions containing them. Kendall William B.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2743184, 24.04.56

Для предотвращения деградации изображения (снижения максим. плотности ($D_{макс}$) и контраста, изменения тона) на галоидосеребряных слоях во время их обработки проводят по крайней мере одну из стадий обработки в присутствии эндотиофенилтиодиазолинтиола $\underline{C}(\bar{S}—K) = \overset{+}{N}(C_6H_5)—N = C(SH)—\underline{S}$ (I) (кольцо) или его К соли (II). I и II можно вводить в эмульсионный слой или в спец. слои фотоматериала, в проявляющий р-р или спец. р-ры, в которых пленку обрабатывают до проявления или после фиксирования. Эти в-ва вводят в эмульсию предпочтительно в кол-ве 0,1—4,0 *г* на моль галоидного серебра, в р-ры 0,5—2,0 *г* на *л*. Способ особо эффективен для предотвращения деградации отпечатков при их сушке с нагреванием и глянцевании. Напр., при горячей сушке (82—93°) изображение имело $D_{макс}$= 1,32 по сравнению с $D_{макс}$ = 1,88 при сушке без нагревания. В случае введения 0,5, 1,0 и 2,0 *г* I на моль галоидного серебра при горячей сушке получены $D_{макс}$ = 1,82, 1,96 и 1,98 соответственно. II получают по методу, описанному в J. Prakt. Chem., 1899, 60, применяют в водн. р-рах. I получают обработкой II HCl, применяют, напр., в метанолоацетоновом (1 : 1) р-ре. С. Бонгард

9176 П. Способ и вещества для разрушения фильтровых красителей в фотографической пленке. Спранг (Method and compounds for discharging filter dyes in photographic film. Sprung Joseph A.) [General Aniline and Film Corp.]. Пат. США 2752244, 26.06.56

Для разрушения недиффундирующих фильтровых азокрасителей (I) фотопленку обрабатывают в водн.-щел. р-ре (ВР), содержащем сильный восстановитель (II) и в качестве катализатора соли дипиридила ф-лы (III) $[CH=CH—N(R)=CH—CH=C—C=CH—CH=N(R)—CH=CH]^{2+}2X^-$ (кольца), где R — алкил или аралкил; X-анион. III ускоряет необратимое разрушение I с 15—60 мин. до 1—5 мин. Способ особо применим для I, полученных сочетанием пиразолонов или нафтолов с диазотированным амином ф-лы $Z—R(NH_2)—(K—R')_{n—1}—K—A$, где Z — H, алкил, алкокси-, SO_3H-, COOH-группа или галоид; K — гомеополярная карбонамидная, сульфонамидная, карбамиловая, сульфамиловая или эфирная связь; A — алифатич. остаток с ≥8 атомами C, R' — ароматич. остаток, R — фенильная или аминодифенильная группа; применимы также I, осажденные с гуанидином или бигуанидом, замещенными группой, содержащей алифатич. цепь с 8 атомами C. В качестве II пригодны гидросульфит, формальдегид, сульфоксалат или станнит Na, а также аминоиминометансульфиновая к-та; в качестве III — NN'-диметил-4,4'-дипиридилхлорид, N,N'-диэтил-4,4'-дипиридилсульфат, N,N'-дибензил-4,4'-дипиридилбромид, N,N'-дибутил-4,4'-дипиридилхлорид, N,N'-дикарбоксиметил-4,4'-дипиридилбромид. II вводят в ВР в кол-ве 1—5% по весу. III — в кол-ве 0,005 *г* до 0,1 *г* на 100 *мл* р-ра; pH ВР от 7,0 до 12,0. При обработке пленки после цветного проявления или фиксирования азометиновые и индоанилиновые красители не подвергаются необратимому разрушению. Часть их переходит в лейкооснования, но цвет восстанавливается при обработке окислителем. Пример. Проявленную пленку с пурпурным фильтровым I, полученным сочетанием диазотированной 3-амино-4-октадецилбензолсульфокислоты с 1-окси-8-бензоиламинонафталин-3,6-дисульфокислотой, и желтым фильтровым I, полученным сочетанием диазотированной 3-амино-октадецитоксибензолсульфокислоты с 1-(3'-сульфофенил)-3-карбэтоксипиразолоном (5), обрабатывают ВР (5 мин. при 20°) феррицианидным отбеливающим р-ром (1 мин. при 20°) и промывают в течение 5 мин. водой. Приведены составы ВР: гидросульфит Na 3 *г*, бикарбонат Na (5%-ный р-р) 100 *мл*, NN'-диметил-4,4'-дипиридилхлорид 0,1 *г*; аминоиминометансульфиновая к-та 3,0 *г*, сода (5%-ный р-р) 100 *мл*, N,N'-диэтил-4,4'-дипиридилсульфат 0,02 *г*; $SnCl_2$ 1,0 *г*, NaOH (6%-ный р-р) 100 *мл*, NN'-дибензил-4,4'-дипиридилхлорид 0,01 *г*. С. Бонгард

9177 П. Новый диазотипный материал и способ его изготовления. Ге (Nouveau produit diazotype et son procédé de préparation. Gay Eugène-Henri), Франц. пат. 1115684, 27.04.56

В диазотипии для получения высококачественных изображений необходимо, чтобы сенсибилизирующие в-ва не проникали глубоко в подложку и чтобы неэкспонированный фон имел достаточный контраст с изображением. Рекомендуется использовать при изготовлении диазотипных материалов окислы титана, в особенности окись титана TiO_2. Эти окислы легко адсорбируются на фибровых подложках, обычно используемых в диазотипии. Пример. Приготовляют р-р: винной к-ты 650 *г*, сульфата алюминия 500 *г*, борной к-ты 500 *г*, тиомочевины 500 *г*, флороглюцина 30 *г*, воды 5 *л*; прибавляют 300 *г* хлорида 4-этилоксиэтиламино-1-диазобензола и 100 *г* хлорида 4-моноэтиламино-3-метил-1-диазобензола, затем водн. дисперсию 200 *г* кол. TiO_2 и добавляют воды до 10 *л*. Этим р-ром покрывают бумагу. После экспонирования проявляют NH_3-газом. К. Мархилевич

9178 П. Способ цветной обработки фотографических слоев и их применение. Смит (Procédé de traite-

ment des émulsions photographiques en couleurs et leurs applications. Smith Edward A.) [Kodak — Pathe]. Франц. пат. 1080483, 9.12.54 [Chimie et industrie, 1955, 74, № 6, 1208 (франц.)]

Для получения цветного изображения на фотографич. материале, включающем по крайней мере два эмульсионных слоя с галоидными солями серебра, после экспонирования проводят цветное проявление в р-ре, содержащем в качестве проявляющего в-ва первичный амин и антивуалирующее в-во типа азола с замещением меркаптогруппой; проявление проводят в присутствии по крайней мере одной компоненты цветного проявления. К. Мархилевич

9179 П. **Способ выравнивания большой разности плотностей при уменьшении или копировании пленочных негативов.** Янкер (Verfahren zum Ausgleich großer Schwärzungsunterschiede beim Verkleinern oder Kopieren von Filmnegativen. Janker Robert). Пат. ФРГ 935644, 24.11.55

Между негативом и объективом помещают прозрачный экран, покрытый фототропным в-вом, которое темнеет под действием света. Большие кол-ва света, пропускаемые светлыми местами негатива, ослабляются потемневшими участками экрана. В результате получается выравненное по плотности изображение. Потемнение фототропного экрана обратимо, и он может применяться неоднократно. Предлагается также использовать известное явление послесвечения флуоресцирующих экранов под действием теплового излучения (ИК-лучей). При освещении негатива в местах большой плотности свет будет поглощаться. Нагревание темных участков негатива вызовет сильное и быстро наступающее послесвечение пленки, в то время как у менее плотных, а потому менее нагретых участков негатива, отдача накопленной энергии фосфоресценции происходит значительно медленней. Участие послесвечения в построении позитивного изображения под прозрачными местами негатива будет меньше, чем под участками больших потемнений, и это различие практически приводит к выравниванию плотностей изображения. К. Мертц

См. также: Галоидосеребряные эмульсии 7043. Проявители 8924. Оптические сенсибилизаторы 6924. Цветное проявление 7991, 8021

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ. СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор *М. С. Фишбейн*

9180. **Чехословацкие промышленные взрывчатые вещества.** Пелант, Гошек (Průmyslové trhaviny čs. výroby. Pelant Vojtěch, Hošek Karel), Rudy, 1957, 5, № 6, 194—200 (чешск.; рез. русск., нем.)

Приведена классификация промышленных взрывчатых в-в и описаны их свойства. Дан обзор применяемых в Чехословакии промышленных нитроглицериновых, аммиачноселитренных и тротиловых взрывчатых в-в. Приведены таблицы их свойств и виды упаковки. Указаны пути дальнейшего развития пром-сти взрывчатых в-в. М. Фишбейн

9181. **Влияние оболочки, покрывающей патроны взрывчатых веществ, на характеристики детонационной зоны, возникающей при их взрыве.** Деффе (L'influence du confinement des explosifs sur les caracteristiques de la zone de detonation. Deffet Louis), Explosifs, 1957, 10, № 1, 7—11 (франц.)

Изучение промышленных взрывчатых в-в, снабженных твердой оболочкой из спрессованного NaCl, показало, что они обладают более высокой степенью безопасности по сравнению с патронами, покрытыми оболочкой из порошкообразных материалов и улучшенными взрывными свойствами. М. Фишбейн

9182. **Кольцеобразная детонация в литом тротиле.** Дейвис, Дуглас, Трихарн (Annular detonation in cast TNT. Davis D. J., Douglas D. M., Treharne E. D.), Nature, 1957, 179, № 4566, 910—911 (англ.)

Описано явление кольцеобразной детонации, наблюдаемое в цилиндрич. заряде тротила, полученном путем отливки его в соответствующую металлич. форму и инициируемого слабым капсюлем-детонатором. Высказано предположение, что кольцеобразная детонация, возникающая у поверхности заряда, тесно связана с его кристаллич. структурой, отличающейся тем, что мелкие кристаллы, обладающие большой чувствительностью к детонации, расположены вблизи поверхности, а более крупные внутри отливки. М. Фишбейн

9183. **Способ получения нитроглицерина на заводе в Ардире по методу Биацци.**— (A Biazzi plant at Ardeer.—), Industr. Chemist., 1956, 32, № 378, 312—314 (англ.)

Приведена общая схема непрерывного процесса и фотоснимки нитратора, сепаратора, промывных чанов и других деталей аппаратуры. М. Фишбейн

9184 К. **Технология взрывчатых веществ.** Островский, Тенсёровский (Technologia materiałów wybuchowych. Ostrowski Tadeusz, Tesiorowski Edward. Warszawa, Państw. Wydawn. Techn, 1957, 72 s., il., 25 zł.) (польск.)

9185 П. **Усовершенствованные оксиликвитные взрывчатые вещества** (Perfectionnements aux explosifs à oxygéné liquide) [L'Air Liquide (Soc. An. pour l'Étude et l'Exploitation des procédés Georges Claude)]. Франц. пат. 1114985, 18.04.56

Указанные в-ва получают обработкой высушенного крахмала жидким O_2. Они отличаются малой чувствительностью к удару, большой продолжительностью жизни и высокой плотностью заряжания. Приведено несколько примеров. М. Фишбейн

9186 П. **Спрессованный взрывной патрон** (Cartouche explosive étanche). [Société Générale d'Explosifs «Cheddites»]. Франц. пат. 1112254, 12.03.56

Патрон, обладающий свойствами обычного спрессованного взрывчатого в-ва и кумулятивного заряда, состоит из взрывчатого в-ва, запрессованного в водонепроницаемую бумажную или пластмассовую гильзу, на одном из торцов которой имеется кумулятивная выемка, покрытая слоем металла. М. Фишбейн

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редакторы *И. Ф. Богданов, М. О. Хайкин*

9187. **Английская исследовательская станция по топливу.** Боббио (La «british fuel research station». Bobbio Silvio), Gas, 1956, 6, № 1, 7—12 (итал.)

Приводится характеристика работ основанной в 1917 г. английской исследовательской станции по топливу в Восточном Гринвиче. В. Щекин

9188. **Некоторые проблемы химической переработки углей.** Сальцевич (O kilku problemach w chemicznej przeróbce węgli. Solcewicz Józef), Koks, smola, gaz, 1956, 1, № 1, 2—5 (польск.)

Подведены итоги выполнения коксохим. и газовой пром-стью Польши 6-летнего плана и рассмотрены задачи ее дальнейшего развития. К. З.

9189. **Угле- и нефтехимическая промышленность.** Баба (石炭および石油化學工業，馬場有政），燃料協會誌， Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1956, 35, № 356, 686—694 (японск.; рез. англ.)

Отмечается тесная связь между углехим. и нефтехим. пром-стью и общность применяемых методов переработки. М. Пасманик

9190. **Химическое стро ние и свойства угля. VIII. Спектры поглощения в инфракрасной области.** Вюхт, Ритвелд, Кревелен. **IX. Полупроводимость углей высокой степени метаморфизма.** Схёйер, Кревелян. **X. Диэлектрические свойства углей низкой степени метаморфизма и битуминозных углей.** Груневеге, Схёйер, Кревелен. **XI. Коэффициент термического расширения.** Схёйер, Кревелен (Chemical structure and properties of coal. VIII. Infra-red absorption spectra. Vucht H. A. van, Rietveld B. J., Krevelen D. W. van. IX. Semi-conductivity of high rank coals. Schuyer J., Krevelen D. W. van X. Dielectric constants of low rank and bituminous coals. Groenewege M. P., Schuyer J., Krevelen D. W. van. XI. Thermal expansion coefficient. Schuyer J., Krevelen D. W. van), Fuel, 1955, 34, № 1, 50—59; № 2, 213—218; № 3, 339—344; 345—350 (англ.)

VIII. Приведены эксперим. данные по изучению поглощения ИК-лучей чистыми витренами и продуктами окисления и гидрогенолиза угля (У). Подтверждается ряд фактов, установленных ранее другими путями. У содержит конденсированные ароматич. системы (КАС), размер которых возрастает в процессе углефикации Содержание С в КАС $\sim$ 91%; по электронному поглощению КАС аналогичны графиту. В природных У отсутствуют олефиновые связи, карбонильные и карбоксильные группы. Проведено спектрографич. изучение некоторых экстрактов частично гидрогенизованного У, расширенное на области, близко лежащие к ИК- и УФ-областям. Спектры низкомолекулярных экстрактов свидетельствуют о наличии частично гидрогенизованных производных фенантрена, содержащих CH_3-группы.

IX. Определяли электрич. сопротивление чистых витринитов с содержанием С > 91% как функцию т-ры. Эти У ведут себя как типичные полупроводники; их проводимость определяется ур-нием $R = R_0 \exp(\Delta\varepsilon/2kt)$. Энергетич. $\Delta\varepsilon$ является, примерно, линейной функцией величины обратной поверхности молекул ароматич. углеводорода, что может быть показано на схематич. модели. Этот метод позволяет проследить, как возрастает поверхность с повышением качества У.

X. Диэлектрич. постоянные (ДП) У определяли иммерсионным методом. Дипольный момент уменьшается от $\sim$0,5 дебая при 70% С до нуля при $\sim$87% С. При содержании С > 89% влияние электропроводности на ДП становится все более заметным. Этот эффект находится в соответствии с наблюдающимся на данной стадии углефикации уменьшением прироста мол. лучепреломления на грамм-атом ароматич. С.

XI. Определен коэф. термич. расширения типичных витринитов на разных стадиях углефикации. Анизотропия коэф. расширения достигает максимума при содержании С 94%; далее она уменьшается, затем снова возрастает. Часть VII см. РЖХим, 1957, 72434. Э. Тукачинская

9191. **Инфракрасный спектр углей.** Браун (The infrared spectra of coals. Brown J. K.), J. Chem. Soc., 1955, март, 744—752 (англ.)

Приведены результаты исследований ИК-спектров 12 образцов углей с содержанием С от 78,3 до 94%. О. Юрьева

9192. **Исследование карбонизированных углей в ИК-свете.** Браун (Infrared studies of carbonised coals. Brown J. K.), J. Chem. Soc., 1955, март, 752—757 (англ.)

Методом, описанным в предыдущем сообщении автора (см. пред. реф.), проведено исследование слабо спекающихся и сильно коксующихся углей, карбонизированных при 300, 400, 460, 550 и 800°. О. Юрьева

9193. **Самовозгорание углей.** Чаудхури (Spontaneous combustion. Chowdhury S. N. Roy), Indian Mining J., 1956, 4, № 12, 20—21, 24 (англ.)

Обзор. Библ. 4 назв. Д. Цикарев

9194. **К вопросу о пластометрии и спекании с точки зрения петрографии угля.** Бенеш (K otázce plastometrie a procesu spékání s hlediska petrografie uhlí. Beneš K.), Paliva, 1956, 36, № 12, 404—406 (чешск.; рез. русск., нем.)

Рассматриваются пластометрич. свойства петрографич. разностей угля. Обсуждается роль непрозрачных частиц, споровых элементов и витринито-колинитовой массы в процессе естественной углефикации и при термич. разложении угля без доступа воздуха. У. Андрес

9195. **О свойствах термобитума прибалтийского горючего сланца.** Аарна А. Я., Каск К. А., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 5, 764—768

Исследование образования термобитума прибалтийского сланца в температурном интервале 300—400° показало, что термобитум является промежуточным продуктом разложения керогена. Термич. разложение термобитума дает главным образом высококипящие фракции сланцевого дегтя, а низкокипящая часть образуется при первичном разложении керогена. Структурные единицы термобитума связаны между собой кислородными мостиками, разрыв которых при глубоком термич. разложении керогена приводит к постепенному понижению мол. веса битума. Г. С.

9196. **Эксплуатационные показатели коксохимического завода, перерабатывающего 950 тонн угля в сутки, при металлургическом комбинате в Вильрупе (Франция).** Корнюа («Sidelor» cokerie de Micheville à Villerupt. Cornuat E.-H.), Docum. métallurg., 1956, N spéc. Sk2, 135—142 (франц.)

9197. **Коксохимический завод в Марино (Франция).** Муссю (La cokerie de Marienau. Moussu J.), Mines, 1955, 10, № 5, 513—516 (франц.)

Приведено подробное описание работы первой очереди з-да, состоящего из двух батарей по 42 печи Копперса с рециркуляцией продуктов горения. В. Загребельная

9198. **Измерение рыночной конъюнктуры по твердому топливу.** Лам (A review of changing market patterns for solid fuels. Lamb George A.), Mining Engng, 1957, 9, № 2, 254—258 (англ.)

Отмечены изменения в характере потребления твердого топлива, происшедшие в США за последние 10 лет. Указано на резкое снижение энергетич. потребления (для железнодорожного транспорта и отопления) и устойчивое положение, с имеющимися перспективами на увеличение, в спросе на уголь для произ-ва электроэнергии, кокса и хим. продуктов. Д. Цикарев

9199. **Измерение уровней легковоспламеняющихся и взрывоопасных жидкостей пьезометрическим методом с помощью сжатого воздуха.** Дробышев Л. В., Чайченко В. И., Кокс и химия, 1957, № 4, 47—50

В резервуар с легковоспламеняющейся и взрывоопасной жидкостью, напр. бензольными углеводоро-

дами, устанавливается стакан, заполненный несмешивающейся с измеряемой тяжелой жидкостью (обычно водой), в которой опускается трубка; верхний конец последней сообщается с атмосферой. Сжатый воздух подается по пьезометрич. трубке, вставленной внутрь первой трубки. Созданием водяного затвора внутренняя часть первой трубки полностью изолируется от измеряемой среды. Н. Гаврилов

9200. **Основные направления использования углей Кузнецкого бассейна в связи с генезисом их органической массы и минеральных примесей. Григорьев М. Ю., Подбельский Г. Н.,** Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1956, № 10, 98—107

Технологич. свойства углей (У) Кузнецкого бассейна определяются не только степенью метаморфизма, но преимущественно петрографич. составом, что определяет в свою очередь характеристики обогатимости. Предложена классификационная диаграмма обогатимости У Кузбасса, характеризующая У по выходу и зольности концентрата и выходу промпродуктовых фракций уд. веса 1,5—1,8, в зависимости от генезиса минер. включений и условий образования угольных пластов. У Ерунаковской и Балахонской свит Кузбасса, на основе проекта классификации ископаемых У, разбиты по их целевому использованию. Н. Гаврилов

9201. **К вопросу об определении весовой эффективности процесса обогащения или грохочения угля по методу Пауля и Кюна. Дюваль** (A propos de la détermination du rendement pondéral d'une épuration ou d'un criblage par la méthode de MM. Paul et Kühn. Duval R.), Ann. mines, 1956, **145**, avr., 17—31 (франц.; рез. англ., исп.)

В ходе обсуждения графич. метода Пауля и Кюна для определения весовой эффективности обогащения или грохочения угля, на Международном конгрессе обогатителей в Эссене возникло множество возражений против него. В связи с тем, что имеются тенденции к стандартизации этого метода показано, что последний не может быть стандартизирован, так как он дает значительные ошибки. У. Андрес

9202. **Новый метод исследования и контроля процесса дробления углей, предназначенных для коксования. Бюрстлейн** (Méthode nouvelle d'investigation et de contrôle du processus du broyage des charbons en vue de leur cokéfaction. Burstlein E.), Chaleur et Ind., 1956, **37**, № 372, 179—194 (франц.)

По данным гранулометрич. состава углей до и после дробления производится построение «приведенных кривых» (ПК) и рассчитывается «приведенный показатель» (ПП). Для построения ПК рассчитывается величина ϱ, представляющая отношение размеров ячеек сит, на которых получается в процентах один и тот же остаток при рассеве угля до и после дробления. ПК выражают зависимость ϱ от размера частиц до дробления при убывании остатка на сите от 100% до 0. ПП получается делением отношения начальных гранулометрич. показателей на отношение конечных показателей (т. е., после дробления). Исследование процесса дробления углей на 30 коксозаводах показало, что обычный метод однократного дробления приводит к чрезмерному измельчению с образованием большого кол-ва пыли. Рекомендуется способ «Собаго» — постепенного и контролируемого дробления, дающий возможность также некоторого разделения петрографич. разностей углей. Н. Гаврилов

9203. **Влияние степени заполнения силосов на точность дозирования. Кауфман А. С., Папушин Л. Л., Файнгольд С. Г.,** Кокс и химия, 1957, № 3, 3—6

В состав угольной шихты Ясиновского коксохим. з-да входит большое кол-во компонентов, что требует необходимого усреднения и точного дозирования шихты. Установлено, что при силосах с металлич. воронками и электровибраторами степень заполнения не влияет на точность дозирования. Не вызывается необходимостью поддержание уровня угля в силосах $\leqslant$ 50% объема. Целесообразно полностью загружать силос, с последующим полным опорожнением его. В. Загребельная

9204. **Брикетирование хайдерабадских углей. Часть II. Влияние соотношения количеств дегтя и извести и типа извести на прочность брикетов. Агравал, Кришна, Захир** (Briquetting of Hyderabad coals. Part II. Effect of tar and lime proportions and type of lime on briquette strength. Agrawal D. P., Krishna M. G., Zaheer S. Husain), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C) 15, № 9**, B515—B517 (англ.)

Для брикетирования мелких классов высокозольного некоксующегося угля использовались в качестве связующих деготь (Д) и известь (И) — гашеная и негашеная — в кол-ве: Д (в % на сухой уголь): 10,0; 12,5; 15,0 и 17,5; И (в % к Д) 5; 7,5; 10; 12,5. Смесь (влажность 20%) брикетировалась под давл. 280, 560 и 840 *кг/см²*. Наиболее прочные брикеты (сопротивление на раздавливание 900 *кг*) были получены при добавке 10% Д (на сухой уголь). Оптимальное соотношение связующих: 10 ч. сухой гашеной И на 100 ч. Д. Гашеная И обеспечивает бо́льшую прочность, чем негашеная. Повышение давления при брикетировании положительно сказывается на прочности брикетов. См. РЖХим, 1957, 31814. У. Андрес

9205. **Селективная и петрографическая подготовка углей для коксования. Бурстлейн** (La préparation sélective et pétrographique des charbons en vue de leur cokéfaction. Burstlein Eugène), Ind. chim. belge, 1955, **20**, № 8, 339—860; № 9, 935—951 (франц.; рез. флам., англ., нем.)

Метод Лонгви-Бурстлейна позволяет существенно расширить угольную базу коксования за счет введения в шихты больших кол-в газовых и длиннопламенных углей. Твердые ингредиенты угля — дюрен и минер. примеси при обычных методах подготовки шихты переходят в крупные фракции, ухудшая качество кокса. Применение избирательного дробления с рециркуляцией продукта позволяет доводить степень измельчения инертных компонентов до нужного предела; одновременно повышается насыпной вес шихты за счет улучшения ее гранулометрич. состава. Метод успешно внедрен на ряде коксохим. з-дов Франции и ФРГ. Приводятся характерные кривые ситового состава, показывающие, что наиболее целесообразно иметь в шихте равные доли различных классов по крупности. Прибавление масла в кол-ве 0,2 вес. % от угля повышает насыпной вес шихты и увеличивает эффективность грохочения влажной угольной мелочи. При наличии в шихте плохо и хорошо спекающихся компонентов целесообразна раздельная подготовка их, обеспечивающая полное дробление дюрена и минер. примесей. Для колич. оценки ситового состава шихты вводится понятие о «гранулометрическом индексе». Гомогенность шихты существенно улучшает качество кокса, преимущественно за счет уменьшения его трещиноватости. Производительность коксохим. з-дов повышается в результате повышения насыпного веса шихты и уменьшения выхода коксовой мелочи. В. Загребельная

9206. **Исследование процесса сухой перегонки твердого топлива. Рога, Игнатович** (Przebieg odgazowania naturalnych paliw stałych. Roga B., Ihnatowicz A.), Przegl. górniczy, 1956, **12**, № 10, Biul. Clównego Inst. Górnictwa, 19—28 (польск.)

Исследовался процесс сухой перегонки польских топлив: торфа, бурого угля и 3 видов каменного угля при постоянной скорости нагревания; переменным параметром была т-ра перегонки; опыты велись на аппарате Грей-Кинга. Найдены зависимости выходов продуктов перегонки и их составов от т-ры процесса и степени углефикации топлива. Показано, что наибольший выход смолы получается в интервале т-р 450—600°; кол-во выделенной воды разложения и CO_2, а также кол-во выделенного H_2 характерны для степени углефикации топлива. W. Lewenstein

9207. Механическая теория образования трещин в коксе. Суле (Théorie mécanique de la fissuration du coke. Soulé J.-L.), Bull. Soc. franç. mécanisiens, 1955, 5, № 17, 32—37 (франц.)

Для анализа процесса образования трещин большое значение имеет динамика усадки полукокса и кокса. Образование трещин приводит к перераспределению напряжений в коксе; кол-во трещин обратно пропорционально градиенту т-ры. Предлагаемая теория может быть проверена экспериментально путем одностороннего нагрева малой угольной загрузки в измельченном инертном материале. В. Загребельная

9208. Получение безводного гранулированного пека. **Гриневич Б. М., Шевлягин В. Н.,** Кокс и химия, 1957, № 3, 45—47

Механизированное охлаждение электродного пека производится с помощью охлаждаемого изнутри барабана диаметром и длиной 2,5 *м*, вращающегося со скоростью 0,7—1 об/мин, погруженного в ванну с паровым обогревом стенок; т-ра пека в ванне 150—180°. Слой налипшего на барабан пека при охлаждении растрескивается с образованием чешуек размером 20 × 30 *мм*, отделяющихся от барабана, не доходя на 50—100 *мм* до ножей. Недостаток пекоохладительного барабана — выделение пыли, препятствующей погрузке пека в крытые вагоны. Н. Гаврилов

9209. Образование побочных продуктов при коксовании. Саэки (コークス爐に於ける副產物生成についての工業的研究. 佐伯修), コールタール, Кору тару, Coal Tar, 1956, 8, № 1, 15—23 (японск.)

На основании точных измерений и анализа побочных продуктов, образующихся при коксовании, получены следующие соотношения: (1) $ni = 1/(F/W + 1)$ $[ki\,(V-\overline{V}) + \delta i - \beta i\,W$, где ni — выход каждой фракции, отнесенный к кол-ву летучих в-в в угле, *моль/кг*; F — кол-во летучих в загруженном угле, *кг/час*; W — общее кол-во влаги в загруженном угле, *кг/час*; ki — постоянная, характеризующая каждую фракцию; V — летучие в загруженном сухом угле, вес. %; $\overline{V}$ — среднее значение $\overline{V}$ = const.; $\delta i = \alpha i + \beta i \cdot \gamma i$; αi, βi, γi — const. (2) $Wu = \sqrt{F/\beta i[ki\,(V-\overline{V}) + \delta i - F}$, где Wu — реакционная вода. Ур-ние (2) дает оптимальные условия, которым соответствуют лучшие выходы каждой фракции, согласно ур-нию (1). Э. Тукачинская

9210. Исследование оснований каменноугольной смолы. III. Толуидины. Дзифуку, Сираи, Судзумура, Уэмура. **IV. Ксилидины.** Дзифуку, Судзумура, Уэмура (タール鹽基に關する研究. 第3報. トルイジン溜分の成分檢索. 地福重人, 白井清 6 鈴村基. 植村滿佐也. 第4報. タール鹽基中のキシリジンに就いて. 地福重人, 鈴村基, 植村滿佐也), コールタール Кору тару, Coal Tar, 1956, 8, № 5, 5—8; № 6, 10—15 (японск.)

III. Из фракции, кипящей ниже т-ры кипения хинолина, выделена толуидиновая фракция, т. кип. 199,8—202,2°, d_4^{15} 0,9860, $n^{20}D$ 1,5495, выход 28%. Примерный состав ее: первичные амины (I) 80%, *трет*-амины (II) 14%, фенолы 6% и некоторое кол-во нейтр. масла. I представляют собой в основном толуидины (орто-, мета- и пара-изомеры: 23, 56 и 21% соответственно) и следы анилина. Из II выделены в виде пикратов 2,4,5-коллидин и 2,3,6-диметилпиридин.

IV. Из той же фракции выделены ксилидиновая фракция, т. кип. 210—225°, d_4^{15} 1,002 и $n^{25}D$ 1,5525, выход 12%. Хим. анализом установлено наличие четырех изомеров: 1,3, 2- 1,1%; 1,3,4-, 21,5%, 1,3,5-, 33,7%; 1,4,2-, ксилидина, 7,6%; спектры же поглощения ИК-лучей указывают на присутствие всех шести изомеров. Приведены также спектры поглощения УФ-лучей.

Э. Тукачинская

9211. Очистка сырого бензола. Йосида, Хибино, Курокава, Икэнага, Мураяма (ベンゾールの洗滌について. 吉田尚, 日比野脩, 黒河清浩, 池永勝, 村山隆), コールタール, Кору тару, Coal Tar, 1956, 8, № 3, 5—12 (японск.)

Дано описание и приведены данные по эксплуатации установки для кислотной обработки сырого бензола непрерывным способом. Производительность установки 400—500 *т* в месяц (30—40 *л/мин*), что соответствует Re = 37 000—50 000. Сырой бензол обрабатывают 8—9 вес. % 98%-ной H_2SO_4 в трубчатом смесителе диам. 25 *мм* и длиной 22 *м*, затем нейтрализуют 10%-ным р-ром NaOH и промывают. По сравнению с периодич. процессом потери бензола снижены с 8,5% до 3,8—5,1%; расход NaOH уменьшен с 0,60% до 0,18%. Для удаления тиофена из обработанного бензола последний подвергают дополнительной обработке небольшим кол-вом к-ты в течение получаса.

Э. Тукачинская

9212. Установка для ректификации фенолов.— (Beckton tar acids distillation plant.—), Coke and Gas, 1956, 18, № 210, 445—446 (англ.)

Приводятся схема и описание непрерывно действующей установки для дистилляции фенолов в Биктоне (Англия). Производительность установки 1600 *кг/час*, расход пара давлением 21 *кг/см²* ∼ 2,9 *кг/кг* сырого фенола, электроэнергии 16,7 *кв*. На установке получают: фенол с т. пл. 40,3°; *о*-крезольную фракцию с содержанием 93,5% *о*-крезола и 0,8% фенола; *м-п*-крезольную фракцию, содержащую 55,8% *м*-крезола и 1,3% *о*-крезола; пек с т. пл. 80°. Давление пара на выходе 0,3—0,5 *кг/см²*. Н. Гаврилов

9213. Модернизация центрифуг типа НГП-800. **Мамон Л. И.,** Кокс и химия, 1957, № 3, 49—51

В центрифугах типа НГП-800, применяемых для отделения кристаллов сульфата аммония от маточного р-ра на коксохим. з-дах, предложено уплотнение между вращающимся валом и корпусом распределительной муфты рабочего хода выполнять не подшипниками скольжения, а так называемым двойным торцовым уплотнением, при котором герметичность достигается на трущихся торцовых поверхностях, а не на цилиндрич поверхности вала. Испытание показало, что это изменение уплотнения позволяет увеличить число оборотов вала до 1200 об/мин и давление масла в системе выталкивания до 25—35 *кг/см²*, при этом производительность центрифуги возрастает в 1,5—2 раза. Приведены чертежи центрифуги и нового уплотнения. В. Кельцев

9214. Пути улучшения качества поглотительного масла. **Котлик Б. Е.,** Кокс и химия, 1956, № 5, 36—40

Показано, что для улучшения качества каменноугольного поглотительного масла необходимо увеличить содержание компонентов с низкими т-рами плавления, выкипающих в пределах 230—270°. Исследованием нафталиновой (НФ), поглотительной (ПФ) и антраценовой (АФ) фракций, полученных на непрерывнодействующем смолоразгонном аппарате, установлено, что ресурсы улучшенной ПФ в обычной ПФ составляет 30%, а в НФ ∼ 10%; в АФ ресурсы улучшенной ПФ практически отсутствуют. Ресурсы улуч-

шенной ПФ в смоле составляют: ~4,1—4,9%, в сольвент-нафте до 23,5%, в оттеках от фугования откристаллизованной нафталиновой фракции 15—19%. Выделение улучшенной ПФ производилось ректификацией на периодически действующем аппарате. Применение улучшенной ПФ в смеси с обычным маслом резко улучшило работу бензольного отделения в зимних условиях. Б. Энглин

9215. **Физико-химические исследования пиридиновых оснований из польской каменноугольной смолы. II. Эвтектические системы, образованные хлористоводородными солями и пикратами пиридиновых оснований. Ростафинская** (Badania fizykochemiczne zasad pirydynowych polskiej smoły węglowej. II. Układy eutektyczne chlorowodorków i pikrynianow zasad pirydynowych. Rostafińska Danuta), Roczn. Chem., 1955, 29, № 2-3, 813—818 (польск.; рез. англ., русск.)

Исследованы двухкомпонентные эвтектики, образованные хлористоводородными солями 2,6-лутидина и 2-пиколина; 2,6-лутидина и 4-пиколина; 2,6-лутидина и 2,4-лутидина; 2,4-лутидина и 2,5-лутидина; 2,4-лутидина и 2,4,6-коллидина, а также пикратами 2,4-лутидина и 2,4,6-коллидина; 2-пиколина и 2,6-лутидина. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 30056. Н. Кельцев

9216. **Срок службы огнеупоров на установках английской коксогазовой промышленности. Хафнер** (Length of service life of refractories in carbonising plant in the British industry. Haffner A. E.), Gas World, 1955, 142, № 3711, 67—80

За последние 30 лет срок службы огнеупоров (ССО) в коксогазовой пром-сти почти удвоился. Анализ соответствующих данных для большого числа различных печей показывает, что на длительность ССО влияет ряд факторов — качество огнеупоров и связующих материалов, объемное расширение, действие компонентов золы и в особенности щелочей, методы горячего ремонта, образование расслоений и др. В новых горизонтальных ретортах ССО в последнее время достигает 5000 дней. В случае непрерывно действующих вертикальных реторт на образование отслоений большое влияние оказывают характер угля и свойства получаемого газа. В периодически действующих вертикальных печах ССО составляет до 3500 дней. Особенно велик ССО в коксовых печах, что обусловлено непрерывностью работы, относительно невысокими т-рами в камерах сжигания и чистотой газа. Даются рекомендации по увеличению срока службы печей различных типов. Н. Гаврилов

9217. **Влияние температуры на выход и состав продуктов полукоксования черемховского каменного угля. Перепелица А. Л., Фаерштейн Ю. М.,** Тр. Вост.-Сиб. фил. АН СССР, 1956, вып. 9, 15—21

На основании опытов по полукоксованию черемховских углей в чугунной реторте при скорости нагрева 10° в 1 мин. и выдержке в течение 5 час. сняты материальные балансы процесса при т-рах 200, 300, 400, 500, 600°, определены элементарный состав угля и смолы, а также составы газов. На основании графич. дифференцирования кривых динамики выделения газа в процессе полукоксования построены кривые скорости газовыделения. Для угля шахты «Малый Артем» максимум скорости выделения газа наступает через 1,5 часа опыта при конечной т-ре полукоксования 500 и 600°. Составлен баланс по элементам в продуктах полукоксования при 550°. И. Марьясин

9218. **О методике установления оптимального содержания органического вещества в технологическом сланце. Жуков В. А., Осина Р. П.,** Тр. Ленингр. инж.-экон. ин-та, 1955, вып. 9, 134—139

Отмечая, что при существующих нормативах добывается сланец только с теплотворностью > 3000 *ккал/кг* содержание органич. в-ва 34—35%) и что при этом остается сланец пласта, содержащий 26—27% органич. в-ва, предложено разработать новые нормативы, учитывающие стоимость добываемого сланца и его переработки в конкретных условиях предприятия. В. Кельцев

9219. **Пути развития производства горючих газов. Бозинелли** (Sviluppo delle vendite di gas e utilizzazione delle diverse fonti di produzione. Bosinelli Giuseppe), Gas (Ital.), 1957, 7, № 1, 8—11 (итал.)

9220. **Фильтрация смолы во вращающихся сепараторах. Хурст** (Gyratery straining of gas tar. Hurst Justin), Times Rev. Ind., 1955, 9, № 107, 32 (англ.)

Для очистки каменноугольной смолы газовых з-дов от твердых частиц и воды обычно применяется ее отстаивание в резервуарах с подогревом до 60° паровыми змеевиками; недостатком процесса является отложение частиц на поверхности змеевиков и на дне отстойника, что требует периодич. чисток. Сообщается об успешных опытах очистки смолы от твердых частиц во вращающихся сепараторах «Russell», в которых вязкие жидкости фильтруются через сита при скорости вращения 1500 об/мин.; смола при т-ре 60° в кол-ве 3785—5700 *л/час* пропускалась через сепаратор, имеющий сита в 120 меш, при этом выделялось ~3 *кг* твердых частиц из 1 *т* смолы. После сепарации смола отстаивалась от воды гораздо быстрее, причем не наблюдалось загрязнения отстойника. В. Кельцев

9221. **Получение бездымных угольных брикетов из тощего пылевидного угля методом Диско. Имамура, Имаи, Номура** (ディスコ法による劣質粉炭の塊状化. 今村良夫, 今井肇次, 乃村精一), 燃料協會誌, Нэнре кекайси, J. Fuel Soc. Japan, 1956, 35, № 354, 577—590 (японск.; рез. англ.)

Приведены результаты исследования возможности использования брикетов из угольной пыли для газификации или для бытовых целей; сырье: отстой, получаемый при мокром обогащении угля. В опытах во вращающейся реторте Фишера-Глунда наилучшие результаты были получены при окружной скорости реторты 23 *м/мин*, загрузке 5 *кг* угля и нагреве до 360° в течение 30 мин. Показано, что влага и зольность угля мало влияют на полученные результаты. Хороший эффект дает предварительное смешение с пеком. Н. Лапидес

9222. **Генераторы водяного газа. Замечания об основных принципах и способах эксплуатации аппаратуры. Корон** (Les générateurs de gaz à l'eau. Quelques remarques sur la conception et l'exploitation des appareils. Coron L.), Chaleur et ind., 1955, 36, № 359, 183—196 (франц.)

Практика промышленной эксплуатации газогенераторов водяного газа (ГВГ) указывает на возможность увеличения производительности ГВГ путем: изменения соотношения времени воздушного и парового дутья, повышения давления дутья, применения сортированного топлива, подачи парового дутья как снизу, так и сверху, механизации золоудаления, автоматизации управления процессом, применения водяных рубашек в ГВГ, футеровки их стенок карборундом и т. д. Современные ГВГ с повышенным до 1—2 *м* вод. ст. давлением дутья при умеренных размерах имеют бо́льшую производительность. Существенным преимуществом ГВГ является возможность приспособления их с миним. затратами для получения различных типов газа: чистого водяного, карбюрированного водяного газа, газов из нефти, нефтепродуктов и природного газа, газа для синтеза NH_3 и проч. Н. Гаврилов

9223. **Опыт повышения производительности газогенераторов на Челябинском угле. Плохов Н. Д.,**

24*

Гартц Е. Н., Серебряков М. З., Газ. пром-сть, 1957, № 2, 5—8

Проведен ряд мероприятий по интенсификации механизированных газогенераторов (Г) Чебаркульского металлургич. з-да. Применение секторных затворов обеспечило беспрерывную загрузку угля в Г, уменьшение высоты фартука улучшило сход шлака с периферии. Заданный дутьевой режим контролируется измерительными диафрагмами. После реконструкции производительность Г на углях Копейского месторождения достигла 113,8 *т* в сутки, кол-во газа составило 11790 *нм³/час*. Интенсивность газификации при зольности 27,4% составляет 436 *кг/м² час*, а при A^c = 18,2% увеличивается до 650 *кг/м²час*. Верхний предел крупности кусков желательно уменьшить до 45 *мм*.

В. Загребельная

9224. **Определение температурных расширений кладки регенераторов горизонтальных ретортных печей газового завода. Саутуэрт** (Expansion of a horizontal chamber setting. Southwort J.), Gas World, 1953, **137**, № 3588, 1399—1401 (англ.)

9225. **Продукты гидрирования каменного угля. Морикава** （石炭の水素化によるコールケミカルス. 森川清）, 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, **6, № 11, 986—**992 (японск.)

Обзор. Приведены данные по механизму процессов растворения и гидрирования угля, рассмотрены преимущества гидрирования под высоким давлением и способы получения хим. продуктов путем гидрирования угля. Библ. 6 назв.

Ю. Ермаков

9226. **Обработка поверхности лигнита. 1. Тода** （亜炭の表面加工に就いて. 第1報. 戸田忠邦）, 岩手大學工學部研究報告, Иватэ дайгаку когакубу кэнкю хококу, Repts Technol. Iwate Univ., 1954, 8, 43—51 (японск.; рез. англ.)

Лигнит является низкосортным топливом, отличаясь низкой теплотворностью, высокой влажностью и зольностью, а также изменяемостью на воздухе. Эти недостатки устранимы; так для повышения теплотворности лигнит обезвоживают; для улучшения стабильности при хранении на воздухе его покрывают каким-либо материалом. Автор использовал в качестве покрытия каменноугольный пек; описан эффект, получаемый от такого покрытия.

Э. Тукачинская

9227. **Окисление торфа до органических кислот. Пайре, Хейн, Бессер, Уайт** (Oxidation of peat to organic acids. Piret Edgar L., Hein R. F., Besser E. D., White R. G.), Industr. and Engng Chem., **1957, 49, № 4**, 737—741 (англ.)

Исследовано окисление торфа из залежей вблизи Миннеаполиса (США) при помощи щел. р-ра $KMnO_4$, разб. HNO_3 или воздуха. Воздушно-сухую пробу торфа с содержанием ~10% влаги измельчали до размера 20 меш (элементарный анализ (%): C 59,2, H 4,55, N 2,95, S 1,9 и O 31,4; летучих в-в 63,8%, зольность 13,5%. Окисление $KMnO_4$: 5 *г* торфа суспендируют в р-ре 8 *г* NaOH в 500 *мл* дистил. воды, не содержащей CO_2, и кипятят с постепенным прибавлением 3,5%-ного р-ра $KMnO_4$ в соотношениях $KMnO_4$: торф = 4,0, 4,33, 4,67, 5,0, 5,28 и 5,33; по окончании окисления охлаждают, фильтруют и анализируют фильтрат. При окислении образуются карбонаты, оксалаты, высшие поликарбоновые к-ты (в кол-ве, уменьшающемся по мере увеличения кол-ва $KMnO_4$ от 22,7 до ~12,5%, считая на C торфа) и немного летучих к-т; в числе поликарбоновых к-т обнаружена меллитовая к-та. Окисление HNO_3 : 10 *г* торфа кипятят с 200, 400 и 800 *мл* 5%-ной HNO_3, фильтруют, осадок промывают водой, высушивают при 110° и в течение 4 дней экстрагируют в аппарате Сокслета 150 *мл* 40%-ного водн. ацетона; наибольший выход гуминовых к-т (14—20% от веса торфа) достигнут при окислении в течение 1—2 часа; выходы растворимых в разб. HNO_3 и летучих продуктов составили ~59%. Максим. выходы к-т получены при окислении торфа воздухом в течение 2—5 недель при 150° и экстрагировании 40%-ным ацетоном: получено 32—36% гуминовых к-т.

В. Уфимцев

9228. **Теплотехнические основы использования тепла твердого, жидкого и газообразного топлива. Шустер** (Verbrennungstechnische Grundlagen für Brennstoffwärme-Anwendung (feste, flüssige und gasförmige Brennstoffe.). Schuster Fritz), Gaswärme, 1957, **6**, № 1, 15—21 (нем.)

Приводятся расчеты по определению состава продуктов горения ряда топлив при различных значениях коэф. избытка воздуха. Для практики важно определение следующих теплотехнич. характеристик: необходимый расход воздуха и O_2, кол-во сухих и влажных продуктов горения, максим. содержание CO_2 в продуктах горения. Приводятся значения этих величин для основных видов топлив.

В. Загребельная

9229. **Сжигание угля. Митчелл** (Burning of coal. Mitchell E. R.), W. Canada Coal Rev., 1955, **39**, № 7-8, 6—10 (англ.)

На процесс сжигания угля наибольшее влияние оказывают такие свойства его, как влажность, кол-во золы, летучих в-в и связанного углерода, теплотворность, т-ра размягчения золы, коксующие свойства, соодержанге серы, способность к размельчению, поверхность. В статье приводятся сопоставление состава, свойств и теплотворности различных углей Канады. Рассматривается также зависимость топочных устройств от свойств используемого угля.

Е. Мильвицкая

9230. **Метод определения содержания CO, коэффициента избытка воздуха и потерь от химического недожога в газе. Чжэн Цзэ-минь** （確定排烟中一氧化碳含量，過剩空氣係數和化學未完 全燃燒熱損失的方法. 鄭澤民）, 人民電業, Женьминь дянь-е, 1955, № 24, 37—39 (кит.)

Предложены ур-ния для расчета в дымовом газе при отсутствии H_2, CH_4 и C_mH_n содержания CO, коэф. избыточного воздуха α и потери тепла от хим. недожога. Ввиду сложности расчетов по ур-ниям предложен грсфич. метод для определения указанных величин.

А. Зонтаг

9231. **Исследование пламени при сжигании пылевидного угля. Тауненд** (Flame radiation research and pulverized coal. Townend D. T. A.), Combustion and Boilerhouse Engng, 1956, **10**, № 6, 183—187 (англ.)

Рассматриваются результаты исследований по сжиганию пылевидного угля, суспендированного в газе, и направления дальнейших исследований для развития этого прогрессирующего способа сжигания угля в топках паровых котлов и промышленных печей.

В. Кельцев

9232. **Влияние степени измельчения пробы угля для анализа на результаты определения его коксуемости. Мюллер** (Poznámka k vlivu jemnosti mletí analytického vzorku na výsledek stanovení koksovacích vlastností. Müller Vl.), Paliva, 1957, **37**, № 3, 102—103 (чешск.)

На образцах 2 сортов чехословацких углей, измельченных до 0,2, 0,1 и 0,06 *мм*, изучено влияние степени измельчения на величины показателей их коксующих свойств (индексы вспучивания и дилатометрический). Показано, что эти величины возрастают с уменьшением степени измельчения, причем зависимость оказалась бо́льшей для лучше коксующегося угля. Сделаны практич. выводы о необходимости тщательной подготовки проб и ограничения степени измельчения 0,2 *мм*.

К. З.

9233. **Определение состава и свойства органического вещества ископаемого топлива.** **Голоушин Н. С.,** Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 4, 617—621

На примере ряда углей Западного Крыла Подмосковного бассейна с различной зольностью показана необходимость пересчета результатов анализа на органич. массу по кол-ву минер. компонентов, определяемых по методу Караваева или по ф-ле Крыма. При общепринятом расчете на горючую массу ошибки для изученных углей составляют (в %): по С 2,4—13,3, Н 0,1—0,4, смоле 0,4—1,9, летучим 1,7—9,6, теплотворности 204—972 *кал/г.* Н. Гаврилов

9234. **Определение примесей смолы в производственных водах коксохимических заводов.** **Лебедева Г. Н., Маркачева Т. М.,** Кокс и химия, 1957, № 3, 44—45

Для определения примесей смолы в воде предлагается фотоколориметрич. метод. Исследуемая проба 500—1000 *мл* в делительной воронке встряхивается 2 мин. со 100 *мл* толуола. После отстаивания верхний толуольный слой отделяют от нижнего водн., фильтруют и анализируют, применяя электрофотоколориметрирование, или визуальным сравнением со стандартной шкалой. При содержании смолы в воде >0,1 *г/л* кол-во пробы для анализа уменьшается и при конц-иях до 1 *г/л* составляет 100 *мл.* Метод успешно используется на Нижне-Тагильском коксохимич. з-де. В. Загребельная

9235. **Определение хлоридов и роданидов в каменноугольной смоле.** **Файнгольд С. Г., Попова А. С.,** Кокс и химия, 1957, № 2, 47—48

Разработан метод подготовки каменноугольной смолы к анализу, обеспечивающий полную экстракцию хлористых и роданистых солей. Пробу смолы в присутствии воды и Na_2SO_4 кипятят в течение 30 мин. с воздушным холодильником. После охлаждения водн. слой отделяется от смолы, фильтруется через двойной складчатый фильтр и в случае необходимости через активированный уголь (для освежения р-ра) и оттитровывается $Hg(NO_3)_2$. Продолжительность анализа 1,5 часа. Б. Энглин

9236. **Об ошибках при элементарном анализе керогена сланцев, обусловленных наличием связанной воды силикатов.** **Торпан Б. К.,** Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1956, А, № 73, 94—98

Согласно расчета, наличие связанной в силикатах воды не отражается на результатах определения Н в керогене обогащенного сланца, а в случае необогащенной пробы приводит к ошибке в сотые доли процента; наличие связанной воды силикатов несколько снижает процент С при элементарном анализе керогена сланцев. В. Загребельная

9237 П. **Очистка бензольной фракции обработкой глиной в жидкой фазе, с последующей перегонкой для отделения от образовавшихся полимеров.** **Мейсел, Смит** (Purification of a benzene fraction by mild liquid phase clay treatment and distillation to remove resultant polymers. **Maisel Daniel S., Smith Brook I.**) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2733286, 31.01. 56

Описывается процесс выделения чистого бензола (I) из крекинг-дистиллята (КД), содержащего, кроме I, ненасыщ. и в небольшом кол-ве парафиновые углеводороды. Для подготовки к экстракционной перегонке I из КД отгоняется фракция 74—85°, содержащая в об.%: 30—50 I, 10—15 диенов и 40—45 алкенов. Указанная фракция затем нагревается с глиной при 121—204°, с целью полимеризации части диенов, после чего она поступает во вторую дистилляционную зону, где из нее отгоняются I и мономерные олефины C_6—C_7; остаток полимеров при этом не должен нагреваться выше 230° в течение < 10 мин. Обработка глиной может проводиться под давл. до 7 *ат.* На очистку глиной падают 5 объемов сырья на 1 объем глины в час. Обогащенный отгон I поступает затем на экстракционную дистилляцию. М. Энглин

9238 П. **Очистка выходных отверстий для богатого газа в коксовых батареях или других регенеративно-обогреваемых печах от отложений углерода** (Decarbonizig of the rich gas nozzles of coking chamber or other regenerative-heated ovens) [Koppers, Ges., H.]. Англ. пат. 725511, 02.03.55

Коксовые печи, имеющие регенераторы для нагрева за счет горения, оборудуются устройством для удаления углерода, отложившегося в отверстиях для выхода газа. Устройство предусматривает клапаны в газоподводящих трубках, которые могут открываться, впуская воздух для сжигания углерода. Клапаны приводятся в действие автоматически во время разгрузки печи, воздух проходит через все отверстия для газа и регенераторы, а оттуда в дымоход под действием естественной тяги. Н. Лапидес

9239 П. **Аппарат для охлаждения пека.** **Симадзаки** (ピッチ冷却裝置. 嶋崎定雄). Японск. пат. 7492, 15.11.54

Пек с т-рой 300° из сборника поступает в оборудованную паровым обогревом промежуточную емкость, откуда тонким слоем вытекает на поверхность барабана большого диаметра, имеющего водяную рубашку; с этим барабаном соприкасается барабан малого диаметра, также снабженный водяной рубашкой. Прилипший к поверхности большого барабана пек постепенно охлаждается, затем с помощью лопасти, обогреваемой внутри паром, переводится на поверхность малого барабана, откуда счищается ножом на ленту транспортера. Вода для охлаждения поступает вначале в малый барабан, а оттуда перекачивается в большой. Ю. Ермаков

9240 П. **Сухая перегонка сланца.** **Мартин, Льюис** (Shale distillation. **Martin Homer Z., Lewis Warren K., Jr**) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2738315, 13.03.56

Способ сухой перегонки горючих сланцев в псевдоожиженном слое восходящим потоком газов, отличающийся системой теплообмена исходного сланца с газообразными и твердыми продуктами перегонки, что дает возможность сократить на $^1/_3$ расход воздуха на сжигание части сланца для обеспечения процесса перегонки теплом. Большая часть сланца, с размерами кусков $\geqslant$ 12 *мм* (25—75 *мм*), проходит прямой теплообмен с газообразными продуктами перегонки в плотном опускающемся слое и поступает в зону перегонки (ЗП). Выходящие из ЗП горячие остатки сланца (ОС) проходят теплообмен с более тяжелыми частицами твердого теплоносителя (ТТ) в псевдоожиженном слое, затем нагретый ТТ проходит теплообмен в псевдоожиженном слое с остальной частью исходного сланца, с размерами частиц $\leqslant$ 6 *мм*, которая затем также поступает в ЗП. В ЗП куски сланца под действием т-ры разрушаются на более мелкие кусочки, которые приводятся в псевдоожиженное состояние восходящим потоком продуктов горения от частичного сжигания ОС. Т-ра в ЗП 430—540°; крупные куски сланца предварительно нагреваются до 260—480°, мелкая фракция сланца — до 320—430°. Приведена схема установки, основными аппаратами которой являются: реторта для перегонки, теплообменники для крупной и мелкой фракций сланца и нагреватель ТТ. В. Кельцев

9241 П. **Печь для газификации горючих сланцев.** **Курокава, Баба, Тэруи** (ボタガス化炉. 黒川眞武, 馬場有政, 照井 秋生), 工業技術院長, Когё гидзюцуинтё]. Японск. пат. 82, 10.11.56

Приведены описание и схема указанной печи. К. Т.

9242 П. Получение газа из углеродистых материалов. Мур (Generation of gases from carbonaceous materials. Moore F. H.) [Texaco Development Corp.]. Англ. пат. 734914, 10.08.55

Способ газификации измельченных топлив (каменного угля, кокса, бурого угля и т. п.) в газогенераторе циклонного типа отличается тем, что топливо, суспендированное в потоке перегретого пара, вводится тангенциально сверху цилиндрич. камеры газификации; вблизи этого места, также тангенциально к стенке камеры, вводится O_2-содержащий газ; оба потока смешиваются и движутся спирально вдоль стен камеры. Расплавленный шлак выводится через отверстие внизу камеры, а образовавшийся газ — вверху камеры через отводную трубу, начинающуюся несколько выше середины высоты камеры и установленную по ее оси. Начальное зажигание топлива производится горелкой, установленной выше мест ввода потоков. O_2 желательно предварительно нагревать до 200—315°, пар до 260° и выше. Для ввода топлива могут быть использованы также углеводородные газы или их смеси с паром. Т-ра процесса 1090—1650°, давл. > 7 *ат*.

В. Кельцев

9243 П. Получение ионнообменных препаратов из лигнита. Хигути, Ямакава, Ивагути (亜炭よりイオン交換剤の製造法. 樋口耕三, 山川敏雄, 岩口吉雄) [工業技術院長, Когё гидзюцуинтё]. Японск. пат. 5619, 6.09.54

Лигнит (размер частиц 5—20 меш) кипятят 5—6 час. с 10-кратным (по весу) кол-вом 0,25—2,0 н. HCl, промывают водой и высушивают. Полученный продукт имеет обменную емкость 72—74 *г* Cu на 1 *кг* для $[Cu(NH_4)_2]^{2+}$ или Cu^{2+} в щел. р-ре с pH 10, полученном добавлением NH_4OH. Cu выделяют при pH < 9.

Э. Тукачинская

См. также: Происхождение углей 7459. Горение углей 7232—7234, 8788. Коррозия оборудования 8402. Сточные воды углепереработки 8502. Анализ углей 7653, 7655

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ И РАКЕТНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редакторы *И. М. Руденская, М. О. Хайкин*

9244. Нефть. Кантон (Ce mystérieux pétrole. Quantons R.), Pétrole-progr., 1957, jan., 16—22 (франц.)

Популярный очерк. В. Щекин

9245. Нефтепродукты и металлургия. Янг (Petroleum products and chemical metallurgy. Young W. Y.), Canad. Oil and Gas Inds, 1957, 10, № 7, 129—131 (англ.)

Показаны преимущества применения нефтепродуктов и газа при обработке руд, в сталелитейной пром-сти и других областях металлургии.

М. Пасманик

9246. Нефтяная промышленность Канады в 1956 г. Тумс (The Canadian petroleum industry in 1956. Toombs R. B.), West. Miner and Oil Rev., 1957, 30, № 4, 120, 122, 124, 126, 128—129 (англ.)

Общая добыча нефти в Канаде в 1956 г. составила 27 млн. $м^3$, в том числе в провинции Альберта 22,9 млн. $м^3$, и оценивается в 400 млн. долларов. Импортировано 22,9 млн. $м^3$, в том числе сырой нефти 16,9 млн. $м^3$, мазута 27,2 тыс. $м^3$, газового бензина 32 тыс. $м^3$, нефтепродуктов 5,9 млн. $м^3$, всего на сумму 100 млн. долларов. Экспортировано: сырой нефти 6,8 млн. $м^3$ и нефтепродуктов 0,43 млн. $м^3$. Внутреннее потребление составляет (в млн. $м^3$) 41,8 в том числе: спец. бензины 0,21, авиационный бензин 0,62, автобензин 13,2, авиационное реактивное топливо 0,51, тракторное топливо 0,017, керосин и печное топливо 2,46, дизельное топливо 3,0, соляр 7,3, тяжелый соляр 7,9, асфальт 1,3, кокс 0,43, смазочные масла и смазки 0,54, прочие продукты 1,1. Суммарная производительность нефтеперерабатывающих з-дов 111 тыс. $м^3$ в сутки, в том числе в Квебеке 39 и в Онтарио 25,4. Пробурено в 1956 г. 4,6 млн. *м*, из них ~ 3 млн. *м* в провинции Альберта. Разведанные запасы оцениваются в 455 млн. $м^3$, из них 364 млн. $м^3$ падает на долю провинций Альберта и Британская Колумбия. Добыча природного газа составляла 5,2 млрд. $м^3$. В. Щекин

9247. Нефтехимическая промышленность Чили и ее возможности. Самоса-Рохас (La industria petroquímica y sus posibilidades en el país. Zomosa Rojas Abdon), Industria (Chile), 1956, 73, № 8, 589—601 (исп.)

Рассмотрено современное состояние различных областей нефтехим. пром-сти (НП) США и на основе роста потребления различных химикалий дан прогноз возможного развития НП в Чили к 1960 и 1965 гг. Вероятная продукция важнейших нефтехимикалий оценивается в 1960 г. (в тыс. *т*): детергенты 5, поливинилхлорид 2, полистирол 2, полиэтилен 1, аммиак 2,5, уксусная к-та 4,7, уксусный ангидрид 3,5, сажа 2, нитрат аммония 6, общей стоимостью $\sim$ 11 млн. долларов. В 1965 г. стоимость продукции НП оценивается в 21 млн. долларов. Стоимость капиталовложений в НП страны в 1965 г. должна достигнуть 20 млн. долларов.

В. Щекин

9248. Применение расчетов к проблемам нефтепереработки. Дагналл, Мейерс (The aplication of a computer to refinery problems. Dagnall B. D., Mayers P.), Petroleum, 1957, 20, № 1, 22—23 (англ.)

Кратко рассматривается возможность применения расчетов для определения наиболее эффективных условий работы з-да и оборудования. Ю. Коган

9249. Новый индекс качества сырой нефти. Ротбард (A new crude oil quality index. Rothbard David), Petrol. Process, 1957, 12, № 1, 68—74 (англ.)

Вследствие неудовлетворительности современной системы калькуляции сырой нефти на основе ее. уд. весов, предложен новый индекс качества сырой нефти, представляющий собой сумму индексов качества (R_x) пяти выделенных из нее фракций, каждая из которых характеризуется выходом в % (Y), показателем основного ее качества (BP) — среднеарифметич. из возможных максим. и миним. числового значения, условным показателем этого основного качества (AV) и фактич. показателем того же качества (T). R_x определяют по ф-ле: $R_x = [(T/BP) \cdot AV \cdot Y]/100$ и округляют до целого числа. Для бензиновой фракции (R_{x1}) за показатель основного качества взято октановое число ($BP = 42,5$, $AV = 40$), для керосиновой фракции (R_{x2})— высота некоптящего пламени ($BP = 30,0$, $AV = 10$), для дизельного топлива (R_{x3})— индекс парафинистости ($BP = 50$, $AV = 20$), для газойля (R_{x4})— характеристич. точка ($BP = 11,7$, $AV = 10$), для масляной фракции (R_{x5})— индекс вязкости ($BP = 22,0$, $AV = 20$). Для упрощения определения фактич. показателя основного качества оно заменено для всех фракций определением плотности по API и переводом по приведенным в статье кривым в соответствующий показатель основного качества. Применимость и воспроизводимость этого метода проверена на 96 образцах сырых нефтей различного происхождения и качества, данные для которых приводятся. В соответствии с новым методом оценки все нефти разбиты на 10 сортов: сорт A — индекс качества 50 и выше B — от 40 до 49, C — от 30 до 39, D — от 20 до 29, E — от 10 до 19, F — от 0 до 19, G — от —10 до —1, H — от —20 до —11, I — от —30 до —21, J — ниже 30.

Э. Левина

9250. **β-бутилтиофан, выделенный из нефти угленосной свиты туймазинского месторождения. Оболенцев Р. Д., Айвазов Б. В.,** Докл. АН СССР, 1957, 113, № 3, 614—615

Выделенный с помощью вакуумной ректификации и хроматографирования на силикагеле β бутилтиофан характеризуется следующими свойствами: d_4^{20} 0,9260; n_D^{20} 1,4869; мол. в. 144; т. кип. 210°/760 *мм*; R_D 0,3105. Элементарный состав (вес.%): C 66,55; H 11,22; S 22,4. Сульфидная S, определенная потенциометрич. 22,4 вес.%. β-бутилтиофан — второй выделенный из нефтей циклич. сульфид, выкипающий > 200°.

Г. Марголина

9251. **Исследование конденсированных ароматических углеводородов керосиновой фракции ромашкинской нефти. Топчиев А. В., Кусаков М. М., Нифонтова С. С., Сучкова А. А., Шишкина М. В.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 9, 1—7

Приведены результаты исследования конденсированных ароматич. углеводородов керосиновой фракции 175—300° ромашкинской нефти, полученные с применением пикратного метода и спектров поглощения в УФ-области. По присутствию в спектрах поглощения фракции максимумов, характерных для алкилнафталинов с различной степенью замещения, определен узкогрупповой состав конденсированных ароматич. фракций ромашкинского керосина (ФРК). По спектрам поглощения в ближней УФ-области в ФРК установлено присутствие 1- и 2-метилнафталинов, 1,2-, 2,6-, 1,6-(или 1,7-)диметилнафталинов, 1,3,7-, 1,3,5- 1,2,8-, 1,2,5-, 1,2,6-, 1,3,8-, 1,6,7-триметилнафталинов и 1,4,5,7-тетраметилнафталина. Пикратным методом идентифицированы нафталин и β-метилнафталин, выделенные из ФРК. С применением пикратного метода и спектров поглощения в УФ-области идентифицированы 2,6-диметил-, 2,3,6-триметил и 2,3,6,7-тетраметилнафталины, причем последний обнаружен впервые.

И. Руденская

9252. **Химическая характеристика природных газов Ставрополья, Украины и Сталинградской области. Карпов А. К.,** Газ. пром-сть, 1957, № 7, 9—14

Основные промышленные залежи на территории Ставропольского края приурочены к хадумскому горизонту. Средний состав газа (в %): CH_4 98,7, C_2H_6 0,35, C_3H_8 0,12, C_4H_{10} + высшие 0,06, CO_2 0,1, N_2 + редкие 0,7, относительный вес по воздуху 0,561, теплотворность 7960 *ккал/нм*³. Природные газы восточных областей Украины отличаются отсутствием H_2S; газы Шебелинского месторождения характеризуются весьма большим содержанием гомологов метана; газы Радченковского и Сагайдакского месторождений — метановые — содержат весьма мало гомологов метана и относительно много N_2 (до 14%). Газы, выявленные в отложениях карбона и девона, на Зачепиловской площади содержат много тяжелых углеводородов, пентанов и высших, конц-ия которых составляет 2,6—3,2 об. %, в них имеется конденсат, выделяющийся при добыче. Газы всех газовых месторождений Западной Украины характеризуются высокими конц-иями CH_4 (97—98%), малым содержанием его гомологов, отсутствием H_2S, малым содержанием N_2 и редких газов. Газы большинства месторождений Сталинградской области отличаются высоким содержанием CH_4 (97—98,5%), отсутствием H_2S. На примере месторождений Сталинградской области наблюдается явная тенденция возрастания в газах конц-ии тяжелых углеводородов с увеличением глубины залегания продуктивных горизонтов.

Г. Марголина

9253. **Импульсный метод обезвоживания нефтяных эмульсий. Джуварлы В. М., Климова Н. В.,** Тр. 1-й научн. сессии Совета по координации АН АзербССР, 1957, 51—53

Импульсный метод разрушения нефтяных эмульсий эффективен, позволяет разрушать стойкие эмульсии и может быть применен для обессоливания нефтей. Эмульсию из сырьевого резервуара прокачивают через печь и после нагревания подают в первый электродегидратор (цилиндрич. конденсатор с диаметром электродов 10 и 5 *см*, напряжение подводится к внутреннему электроду, наружный — заземлен). Рабочая высота 2 *м*, рабочее сечение 50 *см*². Эмульсия подводится сверху, проходит кольцевое пространство между электродами и выходит снизу в отстойник, откуда поступает во второй дегидратор. Окончательный отстой происходит в резервуаре. Деэмульгатор подается на прием эмульсионного насоса. Установка отличается от существующих типа ЭЛОУ малыми габаритами и гибкостью регулирования. Добавление хим. реагента сокращает время отстоя до 2 час.

М. Пасманик

9254. **Использование газожидкостных циклонов в переработке нефти. Ван-Донген, Тер-Линден** (The application of gas/liquid cyclones in oil refining. Van Dongen J. R. J., Ter Linden A. J.), Paper. Amer. Soc. Mech. Engrs, 1956, № A—61, 4 pp.) (англ.)

Изучение работы циклонов на моделях, проведенное фирмой Shell, показало, что лучшие конструктивные формы газо-жидкостных и пылегазовых циклонов могут быть различны, и привело к разработке конструкции циклона, у которого нижняя конич. часть заменена обычным днищем, над которым установлен диск, причем между корпусом и диском остается круговая щель, по которой стекает отделяемая жидкость. Такая конструкция уменьшает захват жидкости центральным вихрем циклона и повышает его эффективность. Газожидкостные циклоны широко применяются при подготовке сырья для каталитич. крекинга, а также на вводе сырья в вакуумные и атмосферные дистилляционные колонны. Удовлетворительные результаты дает установка газо-жидкостных циклонов на выходе из печей термич. крекинга. Приведен ряд других случаев применения циклонов и чертежи.

Т. Мухина

9255. **Крекируемость остаточных фракций румынских нефтей и селективное использование их. Рэдулеску** (Cracabilitatea păcurilor noastre şi utilitatea selecţionării lor. Rădulescu G. A.), Petrol şi gaze, 1956, 7, № 6, 314—322 (рум.)

Изучена способность к крекингу остаточных фракций 17 различных румынских парафинистых нефтей и приведены сравнительные расчетные и фактич. данные выходов бензина для отдельных промышленных установок. Сделаны выводы о рациональном выборе сырья для получения максим. выходов бензина при крекинге.

Г. Маркус

9256. **Автотермический крекинг легких углеводородов. Калдербанк, Ховнанian, Талбот** (The authermic cracking of light hydrocarbons. Calderbank P. H., Hovnanian V. P., Talbot F. D. F.), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 8, 425—431 (англ.)

Описаны результаты эксперим. работы по автотермич. крекингу этана (I) и пропана (II) в смеси с воздухом. Опыты проводили в кварцевой трубке с алундовыми шариками диам. 6 *мм*. Нижнюю часть реакционной трубки помещали в трубчатую печь и она служила подогревателем: выходящий на нее газ нагревали до 600° (I) и до 500° (II). Газ и воздух, нагреваемые раздельно, смешивались в верхней секции трубки. Р-ция начиналась при зажигании пламени газвоздух у выхода из кварцевой трубки, после разогревания слоя развивался нормальный процесс автотермич. крекинга. Для анализа продуктов применяли аппарат Орса и колонку Подбильняка. Выход продуктов (в об.%) при автотермич. крекинге I при соотношении воздух: I-0,85 и 1,82, т-рах процесса 580—900°

и 600—940° составил соответственно: CO_2 2,3 и 3,5; C_2H_4 17,1 и 13,8; CO 5,8 и 5,9; H_2 19,2 и 17,2; I 15,2 и 8,3; O_2 0,6 и 0,6; CH_4 7,3 и 9,6; H_2O 13,9 и 17,8, термохим. эффект 96% и 51%. Состав продуктов при автотермич. крекинге II при соотношении воздух: газ-1,89 и 0,805 был соответственно (в %): H_2 5,47 и 0,43; O_2 0,21 и 0,29; CO_2 6,10 и 3,70; CO 2,45 и 3,06; CH_4 7,85 и 3,83; C_2H_4 8,47 и 2,98; I 1,02 и 2,04; C_3H_6 2,98 и 1,41; II 11,02 и 44,79; H_2O мол. на 100 мол. газа 8,87 и 8,30, термохим. эффект 31,6% и 12,0%. Три типа р-ций очевидно имеют место: 1) $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$; $C_2H_6 \rightarrow C_2H_2 + 2H_2$ (дегидрирование); 2) $C_2H_6 + 1/2\,O_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2O$; $C_2H_6 + 7/2\,O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$ (в основном горение H_2); 3) $C_2H_6 + 5/2O_2 \rightarrow 2CO + 3H_2O$ (горение I). Автотермич. процесс при высоких термохим. эффектах состоит в основном из р-ций дегидрирования и горения. Приводятся расчеты объема реактора: продолжительность контакта для I $\sim 2 \times 10^{-2}$ сек. Высокие тепловые потоки в р-циях автотермич. крекинга обеспечивают небольшую продолжительность контакта и следовательно высокую производительность при малых размерах реактора. Г. Марголина

9257. Платиновые катализаторы в нефтепереработке. Керри (Platinum catalysts in petroleum refining. Curry S. W.), Platinum Metals Rev., 1957, 1, № 2, 38—43 (англ.)

Рассматривается в общих чертах применение Pt-катализаторов в различных процессах нефтепереработки и особенно в платформинге. Приводятся технологич. схема, качество сырья и получаемых продуктов, режим работы и р-ции процесса платформинг. Ю. Коган

9258. Обследование крекинг-установок для жидких и газообразных углеводородов. Пихлер, Хейке (Untersuchung von Spaltanlagen für flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe. Pichler H., Heike Th.), Gas- und Wasstrfach, 1957, 98, № 21—22, 508—511 (нем.)

На крекинг-установке газового з-да в Гамельне производительностью 21 000 *нм*³ в сутки исследован крекинг топочного мазута и частичное превращение его с водяным паром при 900—1000° в присутствии окисных катализаторов в соответствии с методом Сигаз. Проводилось три запуска установки продолжительностью 15,8 и 11,5 часа. Результаты показали, что при крекинге топочного мазута в присутствии водяного пара можно получить газ с низшей теплотой сгорания 3755 *ккал/нм*³, соответствующий нормальному городскому газу. Приведен тепловой и материальный балансы процесса, схема и описание установки. Б. Энглин

9259. Получение высокооктановых бензинов в Канаде путем катформинга. Грейн, Невисон (Catforming for high octanes in Canada. Grane H. R., Nevison J. A.), Oil in Canada, 1957, 9, № 27, 102, 104, 106, 108 (англ.)

В связи с расширением произ-ва 100-октанового бензина рассматриваются возможности получения такого бензина или его компонентов на установках катформинга (вариант каталитич. реформинга). А. Равикович

9260. Первая установка рексформинга введена в эксплуатацию.— (First rexformer goes on stream.—), Oil and Gas J., 1956, 54, № 67, 106—107 (англ.)

Сообщается о введении в эксплуатацию установки производительностью 880 000 *л* сырья в сутки на нефтеперерабатывающем з-де в Детройте; приведена подробная характеристика работы установки. Н. Кальцев

9261. Итоги первого года работы установки по получению газа расщеплением жидких нефтяных углеводородов в Хамельне. Денеке (Ein Jahr Ölspaltgas in Hameln. Deneke Hermann), Erdöl und Kohle, 1957, 10, № 5, 286—292 (нем.)

Приведены тепловые и материальные балансы, а также экономич. расчеты установки по получению бытового газа пропусканием через катализатор при 700—900° смеси тонко распыленных жидких углеводородов и перегретого водяного пара. Процесс получения газа периодич., рабочий цикл состоит из двух периодов: газификации и разогрева. Расход сырья колеблется в зависимости от вида и составляет в среднем 60 *кг* на 100 *м*³ газа калорийностью > 4000 *ккал*. Тепловой к. п. д. процесса в среднем 70—75%. Побочными продуктами являются бензол и смола. И. Большов

9262. Переработка парафинистых мазутов на атмосферной установке. Шапошникова О. В., Дудник В. Ф., Нефтяник, 1957, № 5, 13—14

Для более полного извлечения парафинового дистиллята из парафинистых мазутов грозненской и туркменской нефти на Грозненском нефтеперерабатывающем з-де был вовлечен в переработку «испаряющий агент», роль которого выполнял отгон от парафинового дистиллята (продукт верха ректификационной колонны). Попадая вместе с сырьем из печи в ректификационную колонну, отгонная фракция играет роль «испаряющего агента», увеличивает отбор парафинового дистиллята и повышает четкость ректификации. Г. Марголина

9263. Общие направления в производстве остаточных топлив. Ван-Сант, Орр (Trends in residual fuels. Van Sant P. W., Jr, Orr A. S. SAE Annual Meet., Preprints, 1957, № 27, 20 pp., ill.) (англ.)

Приведены данные по методам получения и применению остаточных топлив (ОТ) с 1940 по 1955 г., а также влияние свойств исходного сырья и процессов переработки на свойства ОТ. Указаны технич. условия на топлива № 4, 15, № 6 и свойства этих топлив, а также графики, показывающие объем произ-ва ОТ за указанный период и объем применения в различных отраслях х-ва. В. Перченко

9264. Теплоты разложения тяжелых жидких топлив при высоких температурах. Вдовиченко В. Т., Газ. пром-сть, 1957, № 6, 11—13

Дана схема и описание работы установки для определения теплот разложения тяжелых жидких топлив при высоких т-рах. Экспериментально найденные теплоты разложения топочного мазута и торфяной смолы при 700—1000° составляют соответственно 970—1200 и 870—1100 *ккал/кг* топлива. Б. Энглин

9265. Сжигание распыленных жидких топлив. Часть I, II. Тринг (The combustion of atomised fuels: Part I and II. Thring M. W.), Petrol. Times, 1955, 59, № 1518, 1051—1055; № 1519, 1103—1105 (англ.)

Рассмотрено влияние различных факторов на величину капелек жидкого топлива, распыляемого механич. форсунками: кинематич. вязкости, поверхностного натяжения и т. д. Время воспламенения капельки мало по сравнению со временем ее горения; предварительное испарение топлива снижает время воспламенения примерно на 25%. Форсунки с воздушным распылением дают лучшие результаты, но требуют большей затраты энергии, чем механические. Дана зависимость времени смешения топлива с воздухом в различных пламенах от начального давления и других факторов и указаны пути интенсификации процесса горения. М. Робин

9266. Хранение нафтеновых кислот в стальных резервуарах. Черкез, Дойч (Depozitarea acizilor naftenici în rezervoare de fier. Cerchez V., Deutsch L.), Petrol şi gaze, 1956, 7, № 4, 195—199 (рум.; рез. русск., нем.)

Лабораторные опыты по хранению нафтеновых к-т (НК) в стальных резервуарах показали, что за 30 месяцев содержание Fe в пробе НК возросло с 0,006% до

0,26% при хранении в резервуаре без антикоррозийного покрытия и до 0,02% в резервуаре, покрытом двумя слоями бакелита. Учитывая это, авторы рекомендуют защиту резервуаров для хранения НК двумя слоями бакелита. Лабор. опытами показано, что O_2 воздуха вызывает окисление НК, способствуя потемнению их, при этом свет каталитически ускоряет эту р-цию; в отсутствие воздуха свет не вызывает заметных изменений цвета НК. Поэтому необходима герметизация резервуаров и максим. их заполнение для уменьшения контакта НК с воздухом. Г. Маркус

9267. **Исследование активности катализаторов гидрообессеривания. Вилсон, Форек, Мало** (Hydrodesulfurization catalyst studies. Wilson W. A., Voreck W. E., Malo R. V.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 4, 657—660 (англ.)

В лабор. условиях исследован процесс гидрообессеривания лигроина прямой гонки из нефтей Мидконтинента как сырья, дающего миним. закоксовывание с добавкой дибензтиофена и 3-метилхинолина для уменьшения коксообразования с измельченным до 4—6 меш. катализатором—окисью Co и Mo на Al_2O_3. Опыты проводились в реакторе, диам. 19 *мм* и высотой 760 *мм* (рабочая высота 62 *мм*), с загрузкой 20 *г* катализатора. Исследовалось влияние одного из переменных параметров при остальных постоянных: объемная скорость 0,05 молей углеводородов на 1 *г* катализатора в час, т-ра 370°, давление H_2 11,4 *ат*, кол-во добавляемого H_2 1,2 моля на 1 моль углеводородов. Р-ция гидрообессеривания первого порядка и подчиняется ур-нию: $\lg x/x_0 = -K_x/SV$, где x конц-ия S и N, а SV — объемная скорость. Допускается, что температурная функция подчиняется ур-нию Аррениуса. Вычисленная энергия активации составляет для удаления S 3,8 *ккал/моль*, а N — 20 *ккал/моль*. При удалении N отмечена обратная зависимость удаленного кол-ва от давления H_2 в полулогарифмич. системе координат: $\lg(N/N_0)$ — давление H_2. Выведены общие ур-ния, включающие зависимости от всех переменных: а) для удаления S $\lg S/S_0 = -K_S(e - \Delta H_S/RT/(C)(SV)$, где $\Delta H_S = 3{,}8$ *ккал/моль* и $C = 1{,}2$ моля H_2/моль углеводородов, K_S — функция давления, равная 1,84 при 11,4 *ат*; б) для удаления N $\lg N/N_0 = -K_N(e - \Delta H_n/RT)(P_H)/(C)(CV)$, где $\Delta H_n = 20{,}1$ *ккал/моль*, $K_N = 8{,}2 \times 10^3$, $C = 1{,}2$ моля H_2/моль углеводорода. Указанные закономерности проверены на лигроине термич. крекинга, причем было установлено, что удаление S происходит быстрее, чем удаление N: при степени удаления S в 90% N удаляется лишь на 40%, а при 99,5% на 75%. Предложен метод сравнения активности катализатора гидрообессеривания по суммарному удалению S и N. Н. Кельцев

9268. **Объединение трех установок гидрофайнинга на нефтеперерабатывающем заводе. Брандон, Цанштехер** (Refinery integrates three hydrofiners. Brandon A., Zahnstecher L. W.), Petrol. Refiner, 1956, 35, № 10, 166—168 (англ.)

На з-де в Балтиморе три установки гидрофайнинга (УГ) имеют один общий компрессор для рециркуляции H_2, общую операторную, компрессорное, насосное и энергетич. хозяйство, а также сброс и откачку. Первая УГ перерабатывает 790 *м*³ в сутки тяжелого каталитич. газойля для улучшения его стабильности. Вторая УГ перерабатывает 477 *м*³ в сутки тяжелого прямогонного лигроина для очистки его от S. Этот поток после обработки на УГ является сырьем установки платформинга (УП), поэтому S снижается в нем до 0,001 вес.% и кроме того он отпаривается и осушается H_2, поступающим с УП. Третья УГ очищает 1908 *м*³ в сутки легкого прямогонного или тяжелого крекинг-лигроина. УП перерабатывает 477 *м*³ в сутки сырья с уд. в. 0,768 и октановым числом 50 в чистом виде. Выход дебутанизированного продукта 87,9—91,7 об.% с октановым числом 85—92 в чистом виде. Приведены схемы и описание трех объединенных УГ и УП, а также таблица качества сырья и продуктов. Комбинирование трех УГ и УП сокращает затраты на 15—20% по сравнению с вариантом, в котором УП имел бы свою отдельную УГ, а две другие УГ работали отдельно. Ю. Коган

9269. **Процесс гидрообессеривания «Шелла». Стори** (The «Shell» hydrodesulphurization process. Storey G. R.), Inst. Petrol. Rev., 1957, 11, № 122, 35—39 (англ.)

Процесс проводится в жидкой фазе, что позволяет значительно уменьшить кратность газовой циркуляции и тем снизить капиталовложения и эксплуатационные расходы на 15—20%. Процесс ведется на Co-Mo-катализаторе (на Al_2O_3), обеспечивающем пробег до 12 месяцев и легко регенерируемом. Первая промышленная установка этого типа, предназначенная для гидрообессеривания дизельного компонента из легкого рециркулята каталитич. крекинга и из прямогонных газойлей, введена в эксплуатацию на з-де Стэнлоу, в начале 1955 г. Ранее проведенные исследования показали, что оптимальными условиями процесса, обеспечивающими при работе на средних дистиллятах 80—90%-ное обессеривание, являются: т-ра 366—383°, давл. 41—52 *ати*; кратность газовой циркуляции составляет 53—223 *м*³/*м*³. При работе на вторичном сырье после прохода 4000 объемов сырья на 1 объем катализатора падения активности последнего не наблюдалось, отложение кокса не превышало 0,0005% от сырья и имело место снижение коксового числа продукта. При работе на сырье с 1,0—1,5% серы свежий H_2 может содержать до 7—10% по объему CH_4 и других углеводородных составляющих. Расход H_2 в среднем ~3,1 *м*³ на 1 *кг* удаленной серы или 4—4,5 моля H_2 на 1 моль серы, при теоретич. расходе 3 моля. Отвод тепла р-ции в промышленных реакторах (1% удаленной серы эквивалентен росту т-ры на 28—33°) осуществляется ступенчатым подводом холодного продукта между слоями катализатора. Т. Мухина

9270. **Юнифайнинг — испытанный процесс переработки нефти. Хеммен, Келли, Стерба, Рид** (Unifining — a proven refining technique. Hemmen G. H., Kelley A. E., Sterba M. J., Read Davis, Jr), Proc. Amer. Petrol. Inst., 1955, Sec. 3, 35, 334—344 (англ.)

Повышение требований к товарным продуктам ведет к жестким ограничениям содержания в них металлов, ненасыщ. углеводородов, соединений S, N и O. Каталитич. гидрогенизация и, в частности, процесс юнифайнинг (Ю) являются лучшим путем улучшения качества продуктов и фракций. Ю ведется при т-ре до 427° и давл. ~ 70 ат на Co — Mo катализаторе. Показаны капитальные и эксплуатационные затраты по установке Ю производительностью 795 *м*³ в сутки при работе по трем вариантам. Дана принципиальная схема Ю и ее описание. Первая установка Ю введена в эксплуатацию в 1954 г. фирмой United Refihing Co. в Уоррен (Пенсильвания). В эксплуатации находится 10 установок общей производительностью 12 879 *м*³ в сутки. Проектируется и строится еще 16 установок общей производительностью 22 578 *м*³ в сутки. Все 26 установок будут в общем производить 12 различных операций, перерабатывая сырье с т. кип. до 538° и содержанием S до 2,5 вес.%. Ю. Коган

9271. **Обессеривание бензина, полученного из каменноугольной полукоксовой смолы, болгарскими природными силикатами. Димитров Д., Калинов Ж.** (Върху обезсяряването на бензин от полукоксов катран, получен от въглища на мина «Черно море» с помощта на български природни силикати. Ди-

митров Д., Калинов Ж.), Годишник хим.-технол. ин-та, 1955, (1956), 2, № 1, 127—131 (болг.; рез. русск., нем.)

Проведены лабор. опыты каталитич. обессеривания с помощью болгарских природных силикатов бензина из смолы, полученной в туннельной печи при полукоксовании углей шахты «Черное море». Показано, что из 4-х образцов исследованных силикатов, предварительно активированных HCl-к-той и термич. обработкой, телишская глина оказалась наиболее активной, снизив содержание S с 2,74 до 1,69%. К. З.

9272. Высшие кетоны как растворители для депарафинизации. Тидье, Маклауд (Higher ketones as dewaxing solvents. Tiedje J. L., Macleod D. M.), J. Inst. Petrol., 1955, **41**, № 373, 37—43; Petrol. Refiner, 1955, **34**, № 2, 150—154 (англ.)

Авторы считают наилучшим р-рителем для депарафинизации метилпропилкетон, хуже всего растворяющий парафин и дающий наиболее высокую скорость фильтрации. Метилизопропилкетон не так хорошо смешивается с маслом, диэтилкетон требует более низкой т-ры при депарафинизации, а метилизобутилкетон значительно уступает метилпропилкетону в скорости фильтрации. Делается вывод, что некоторые высшие кетоны, как р-рители для депарафинизации ведут себя лучше, чем смеси метилэтилкетона с ароматич. углеводородами. М. Х.

9273. Депарафинизация масел мочевиной. Роджер, Браун, Дикман, Кернс (Urea dewaxing gets more emphasis. Rogers T. H., Brown J. S., Diekman Robert, Kerns G. D.), Petrol. Refiner, 1957, **36**, № 5, 217—220 (англ.)

Описан процесс депарафинизации масел мочевиной. Указана целесообразность проведения депарафинизации в две стадии: I-ую селективными р-рителями, II-ую мочевиной. Масла из мидконтинентских дистиллятов имели после обычной депарафинизации т-ры заст. от —18 до —34°, после дополнительной депарафинизации мочевиной —40 до —46°. Приведены результаты депарафинизации мочевиной трех масляных дистиллятов на установке непрерывного действия. Вязкости исходных дистиллятов (в *сст*) 4,0; 16, 3; и 49,5 при 38°, т-ра заст. —9, 1,7 и 17,8°; после депарафинизации т-ры застывания соответственно —48, —40 и —31,7°; выходы 85—94% в зависимости от вязкости исходных дистиллятов. Г. Марголина

9274. Применение адсорбционной очистки для получения высококачественного трансформаторного масла из эмбенских нефтей. Скобло, А. И. Павлова С. Н., Дриацкая З. В., Химия и технология топлива и масел, 1957, № 9, 21—24

Трансформаторное масло из эмбенских нефтей (отличающихся сравнительно невысоким содержанием ароматич. углеводородов), полностью удовлетворяющее требованиям ГОСТ, может быть получено при изменении глубины очистки в широких пределах при добавлении 0,2% янола и депрессорной присадки АзНИИ. Для произ-ва трансформаторного масла рекомендуется адсорбционный метод очистки, дающий выход готового масла до 98% от сырья при выходе очищ. масла на сорбент > 550%. И. Руденская

9275. Деасфальтизация нефтяного сырья пропаном. Даннинг, Мур (Propane removes asphalts from crudes. Dunning H. N., Moore J. W.), Petrol. Refiner, 1957, **36**, № 5, 247—250 (англ.)

Приведены результаты лабор. исследования процесса деасфальтизации пропаном масляного сырья из мидконтинентской и оклахомской нефтей в пределах т-р 49—82°, при разбавлении пропан-сырье 4 : 1 — 16 : 1. Показано, что разбавление сказывается наиболее резко при 49° и наименее резко при 82°. Максим. выход асфальтенов в пределах 49—71° имеет место при разбавлении 8 : 1, а при 82° при разбавлении 6 : 1. При однократной деасфальтизации пропаном средние данные по свойствам исходного сырья и рафината следующие: уд. в. 0,896 и 0,875, вязкость 35,3 и 11,7 *сст* при 38°, кокс (вес. %) 7,3 и 0,86, зольность (вес. %) 0,028 и 0,002 (асфальтенов 0,160), азот (вес. %) 0,37 и 0,17 (в асфальтенах 1,23); содержание Ni (в вес. %) в сырье, рафинате и асфальтенах, 0,0055, 0,0003 и 0,0245, V 0,0110, 0,0004 и 0,0450, порфиринов — 0,0200, 0,0025 и 0,1000 соответственно. Г. Марголина

9276. Применение хроматографии на силикагеле для обогащения бензиновых фракций ароматическими углеводородами. Ло-Джудичи, Д'Аккуароне (Applicazione délla cromatografia su gel di silice per l'arricchimento di idrocarburi aromatici in frazioni di benzina. Lo Giudice G., DAcquarone E.), Rev. combust., 1956, **10**, № 10, 717—732 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описаны проведенные на эксперим. установке работы по разделению углеводородов в бензиновых фракциях, определению адсорбционной емкости силикагеля и его регенерируемости. Опыты проводили на металлич. колонне высотой 5,2 *м* и внутренним диам. 6 *см*, снабженной обогревающей рубашкой, емкостью для загрузки сырья, элюента (этиловый спирт) и воды для последующей отмывки от спирта. Разделение производили при обычной т-ре. Применяли крупнопористый силикагель с размером частиц 80 меш. Для удаления из колонны остающихся после разделения углеводородов, спирта и воды нагревали до 270° в течение 2,5 часа, после чего продували азотом. Адсорбционная емкость, определение которой производили на смеси *н*-гептан — бензол, содержавшей 20 об.% бензола, найдена равной 0,0835 *см*^{3}/*г*, что на 20—30% ниже, чем по лабор. определениям. Опыты по разделению фракции бензина с т. кип. 100—200°, содержавшей 13 об.% ароматич. углеводородов (олефины отсутствовали), к которой добавляли различные кол-ва толуола, показали удовлетворительную эффективность метода. В последних фракциях, элюируемых из колонны, содержится большое кол-во высокомолекулярных азотистых, кислородных и сернистых соединений. В. Щекин

9277. Регенерация отработанного смазочного масла. Пан Си-тао (廢機油的再生・龐錫濤), 機械化農業, Цзисе-хуа нун-е, 1957, № 1, 18—20 (кит.)

Масло после отстаивания нагревают до 40—45° и подвергают обработке H_2SO_4, уд. в. 1.84, взятой в кол-ве 2—7% от веса масла; обработка продолжается 30 мин. при непрерывном перемешивании. После вторичного отстаивания масло обрабатывают предварительно просушенной при 110° фуллеровой землей, отгоняют воду и примесь горючего и пропускают масло через фильтр. Дана схема аппаратуры. А. Зоннтаг

9278. Использование отработанного картерного масла.— (Extra miles from crankcase gook.—), Truck News, 1955, September, 10—11, 22 (англ.)

Краткое описание технологич. процесса регенерации отработанных смазочных масел. Преимущества процесса в отношении качества получаемого продукта перед простой фильтрацией и экономич. целесообразность его применения. Ежегодная экономия, получаемая от использования регенерированных масел, оценивается для США в ~ 5 000 000 долларов. С. Светов

9279. Лабораторное исследование технологических процессов производства твердых парафинов. Тидье (в подл. Тьедье Дж.). (Tiedje J. L.), В сб.: 4-й Международ. нефт. конгресс. 7. М., Гостоптехиздат, 1957, 27—42

Из масляных дистиллятов SAE 10, 30 и 60 нефти Редуотер выделены р-рителем три образца сырых парафинов (П) с т. пл. 51, 66 и 69°, на которых исследова-

на эффективность фракционирования и механизм процессов потения, вакуумной перегонки (ВП) (15 теоретич. тарелок, коэф. орошения 5 : 1) и дробной кристаллизации (ДК) из метилпропилкетона. Потение наименее эффективный способ фракционирования П, применимый только для низкокипящих П (из масла SAE 10). Наиболее эффективно разделяют П по т-рам плавления ДК, независимо от т-р кипения П, эффективность ВП ниже для высококипящих фракций, однако по вязкостям ДК значительно хуже делит П, чем ВП. Сочетая ДК с ВП, можно разделить П на компоненты разного мол. строения. Такое сочетание рекомендуется для промышленного применения.

А. Равикович

9280. **О проектировании установок по производству парафина. Бернадюк З. А.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 9, 57—63

На основании опыта освоения и эксплуатации установок по произ-ву парафина на Ново-Куйбышевском и Ново-Уфимском з-дах сделан ряд рекомендаций по изменению проектов и намечены пути дальнейшего улучшения процессов.

И. Руденская

9281. **Исследование старения битумов. Дюбризе** (Recherches sur le vieillissement des bitumes. Ses causes et ses remedes. Rene Dubrisay), Chimie et Industrie, 1957, 78, № 2, 103—106 (франц.; рез. исп., англ.)

Изучение старения битумов при обычной и повышенной т-рах приводит автора к выводу, что старение битума является процессом оксиполимеризации. Разработаны методы, позволяющие ускорить и исследовать процесс старения битума. 5%-ный р-р битума в бензоле испаряют, полученные пленки подвергают старению и испытаниям. Показано, что свет, особенно УФ лучи, заметно ускоряет процесс старения битума; антиокислители, как нафтол, бензилметилдиамин, хинолин являются ингибиторами старения. Г. Марголина

9282. **Изменение свойств остаточных битумов введением тринидадского асфальта. Рук** (Die Veränderung der Eigenschaften von Destillationsbitumen durch Beimengungen von Trinidad-Epure. Ruck R.), Bitum. Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1957, 8, № 4, 127—133 (нем.)

Практика применения тринидадского асфальта в смесях с остаточными битумами показала улучшение пластич. свойств (характеризующееся уменьшением чувствительности к изменениям т-ры), повышение вязкости битумов, кол-ва вяжущего в асфальто-бетонных смесях, увеличение прочности их на сжатие и изгиб при одинаковой вязкости вяжущего, а также повышение прочности при переменных колебательных нагрузках. Эти изменения иллюстрируются эксперим. данными с битумами марки B80 + 14% тринидадского (тринидад-эпюре) ТЭ и марки B200 + 40% ТЭ по сравнению с битумами марок B65-I и B65-II. Повышение т-ры размягчения по кольцу и шару смесей битумов с ТЭ не пропорционально кол-ву, а подчиняется степенной зависимости. При практически равных вязкостях битума B65 и B200 + 40% ТЭ прочность на сжатие асфальто-бетона с B65 = 40 *кг/см*², с B200 + 40 ТЭ = 48 *кг/см*².

Н. Гаврилов

9283. **К вопросу о реологии битумов. О связи динамической вязкости с результатами обычных испытаний битумов и аналогичных им термопластов. Шлоссер, Хемпель** (Beitrag zur Rheologie der Bitumina. Über Beziehungen zwischen dynamischer Viscosität und konventionellen Prüfverfahren bei Bitumina und ähnlichen Thermoplasten. Schloßer Franz, Hempel Felix), Erdöl und Kohle, 1957, 10, № 4, 232—238 (нем.)

Различие в значениях т-ры размягчения битумов при определении по методам Кремер — Сарнова (КС), кольцо и шар (КШ) и каплепадения по Уббелоде (У) объясняется отличием величин сопротивления сдвигу (18 *г/см*² в методе КС, 2,5 *г/см*² по КШ и сила тяжести по У). Изменение пенетрации в зависимости от т-ры выражается прямыми линиями на графике lglg *P* (градусов пенетрации) от lg*t* (т-ры в °С) с различными углами наклона. Значения т-р размягчения битумов, определенные по КС, КШ и У, располагаются на трех прямых, пересекающих указанные выше прямые зависимости вязкости (характеризуемой градусами пенетрации) от т-ры. При помощи консистометров систем Умштеттера и Хааке исследованы различные битумы и термопласты и установлена связь между значениями динамич. вязкости при разных т-рах и показателями по КС, КШ и У, позволяющая на основании показаний КС и КШ определить реологич. характер битумов.

Н. Гаврилов

9284. **Экспериментальное исследование сцепления углеводородных вяжущих с минеральными материалами в присутствии воды. Сандоннини** (Studio sperimentale sull'adesione dei leganti idrocarburati ai materiali lapidei in presenza d'acqua. Sandonnini Pier Paolo), Tecn. ital., 1955, 10, № 7, 397—412 (итал.; рез. англ.)

Результаты исследований сцепления органич. вяжущих с минер. агрегатом модифицированным методом, в основу которого положен метод Риделя и Вебера, а также Вандона.

В. Щекин

9285. **Динамические испытания стабильности при низкой температуре битумных смесей для дорожного покрытия. Итакура, Сугавара** (Dynamic tests on the stability of bituminous mixtures for pavement at low temperature. Itakura Cnuzo, Sugawara Teruo), (北海道大學工學部紀要, Хоккайдо дайгаку когабуку киё, Mem. Fac. Engng Hokkaido Univ., 1954, 9, № 4, 575—615 (англ.)

9286. **Использование природного газа Венесуэлы в США. Крекка** (Venezuel an natural gas for U. S.? Crecca John D.), Oil and Gas J., 1956, 54, № 81, 255, 257 (англ.)

Данные по системе сжижения природного газа промыслов Венесуэлы и транспорту жидкого газа танкерами из Венесуэлы в порт потребления — Филадельфию. Для удовлетворения потребления газа Филадельфией в 1951 г. требовалось семь танкеров жидкого газа. Приведены схемы устройства танкеров и цикла сжижения газа.

С. Розеноер

9287. **К вопросу изучения газов газоконденсатных месторождений. Пономарев Г. В.,** Газ. пром-сть, 1957, № 2, 1—4

Описана технологич. схема передвижной, смонтированной на прицепе автомашины, установки для исследования на месте конденсатной характеристики газов, отбираемых из скважин, имеющих неподвижный столб газа; отмечается применимость установки для исследования сухих и тощих конденсатных газов, залегающих на глубине 1500—1700 *м*, для которых выпадение конденсата от забоя к устью незначительно. Дано описание методики проведения эксперимента на установке, а также исследования отобранного конденсата в лабор. условиях.

В. Кельцев

9288. **Влажность природного газа и методы ее понижения, обеспечивающие надежную транспортировку. Варконь** (A földgáz nedvességtartalma és a nedvességtartalom csökkentésének módjai az üzembiztos gázszállítás céljából. Várkony Rezso), Bányászati lapok, 1956, 11, № 7, 433—438 (венг.)

9289. **Изотермы адсорбции пропана, а также *изо*- и *н*-бутана активированными углями. Мартынек** (Izotermy adsorpcji propanu oraz *izo*-i *n*-butanu na węglach aktywnych. Martyenk M.), Nafta (Polska), 1957, 13, № 3, Biul. Inst. naftowego, 2 (польск.)

Сообщается об определении изотерм адсорбции C_3H_8 и C_4H_{10} при конц-иях углеводорода 200—10 *г/нм³*, т-рах 0—50° и давлении до 20 *ат* польским, чешским и венгерским активированными углями. На основе полученных изотерм сделаны практич. выводы по адсорбции этих углеводородов на газолиновых з-дах. К. З.

9290. Эксплуатационные данные по дистилляции насыщенного абсорбента. Фаррар (Rich-oil distillation proved in use. Farrar G. L.), Oil and Ges J., 1957, 55, № 8, 114—115 (англ.)

Процесс Рагац дистилляции насыщ. абсорбента испытан на 14 работающих установках газобензиновых з-дов. Строится еще 4 установки. Достоинства процесса: четкое регулирование качеств легкого продукта и абсорбента, эффективное использование тепла десорбированного адсорбента, гибкость в эксплуатации, удачное применение огневой печи в рибойлере фракционирующей колонны. Схема установки позволяет применять абсорбент с мол. 165. С. Розеноер

9291. Конверсия природного газа. Хельм, Клима (Konverse zemního plynu. Helm J., Klíma J.), Paliva, 1957, 37, № 3, 88—96 (чешск.; рез. русск., нем.)

Проведено технико-экономич. сопоставление современных способов термич. и каталитич. конверсии природного газа с целью получения из него заменителей стандартного городского газа; показано, что в условиях ЧНР рентабельным может быть комбинирование процесса конверсии воздухом с процессом конверсии кислородом или паром, причем конверсия кислородом экономически оправдывается только при наличии мощных кислородных з-дов. Приведены данные лабор. опытов конверсии CH_4 кислородом и обогащенным O_2 воздухом в реакторах двух типов с Ni-, Mg-катализатором на керамич. носителе; при производительности 4 *нм³/час* реакционной смеси, объемн. скорости CH_4 400 час.$^{-1}$ и т-ре 875° остаточное содержание CH_4 составляло ~1%. Показана предпочтительность конструкции реактора с тангенциальным вводом обоих газов через 2 форсунки, расположенные над слоем катализатора. К. З.

9292. Конструкция аппаратов для одоризации природного газа. Козакевич (Konstrukcyjne rozwiązanie nawaniaczy gazu ziemnego. Kozakiewicz Krystyna), Gaz. woda techn. sanit, 1957, 31, № 4, 135—139 (польск.)

Разработаны и опробованы конструкции капельного, фитильного и испарительного одоризатора, а также в проекте барботажного аппарата для одоризации природного газа до подачи его городским потребителям; приведены эскизы и показатели работы одоризаторов на различных одорантах. Сделаны выводы о возможности внедрения опробованных одоризаторов. Показана целесообразность использования головной фракции сырого бензола, а при необходимости и самого сырого бензола коксохим. з-дов для эффективной одоризации природного газа. К. З.

9293. Способы производства сажи. Фласкамп (Verfahren zur Herstellung von Ruß. Flasskamp W.), Techn. Mitt., 1956, 49, № 7, 329—337 (нем.)

Обзор современных методов произ-ва сажи с приложением схем установок и оценки их эффективности. М. Робин

9294. Сжиженные нефтяные газы. II. Теплотехнические свойства. III. Баллоны (Gases licuados del petróleo. II. Características termotécnicas. III. Tubos de envase), Tecnica, 1956, 34, № 499, 792—794; № 500, 960—962 (исп.)

II. Приведены теплотехнич. свойства углеводородных газов (теплотворность, т-ра и скорость горения и т. п.) и характеристика пропан-бутановых смесей. *III.* Описаны типы и технология изготовления баллонов для сжиженных газов и свойства применения для этой цели материалов. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 42138. В. Щекин

9295. Предохранительный клапан с гидравлическим затвором. Алм (Liquid-sealing, mechanical-relief valve for overpressure protection. Ulm R. C.), Amer. Gas J., 1957, 184, № 4, 33—34 (англ.)

Описан новый тип предохранительного клапана низкого давления для газовых линий. С. Розеноер

9296. Результаты четырехлетнего хранения этилированного авиационного бензина, стабилизированного параоксидифениламином. Рожков И. В., Вольф М. Б., Корнилова Е. Н., Новости нефт. техн., Нефтепереработка, 1957, № 6, 4—6

Опытное хранение авиационных бензинов, стабилизированных *n*-оксидифениламином (I), показало, что кондиционность их не меняется в течение 4 лет в трех климатич. зонах. Такое повышение стабильности при добавлении ~ 0,004 вес.% I дает возможность увеличить срок хранения этилированных авиационных бензинов в 2—3 раза и довести его до 3—4 лет. А. Н.

9297. Исследование антидетонационных свойств индивидуальных нафтеновых углеводородов. Новиков С. С., Энглин Б. А., Нарышкина Т. И., Субботин А. П., Лапшина З. Я., Добрынина Т. П., Иноземцев И. Д., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 9, 7—11

Антидетонационные свойства (АС) нафтеновых углеводородов (НУ) изучались при добавлении к ним 4,0 *мл/кг* этиловой жидкости Р-9. Для части углеводородов определение АС производилось непосредственно, без смешения их с эталонным топливом. Когда сортность углеводорода превышала 160 ед., АС определялись в 20% смеси с эталонным топливом. В качестве такового была выбрана смесь из 85% 2,2,4-триметилпентана и 15% *н*-гептана. Показано, что по мере увеличения боковой неразветвленной цепи октановое число и особенно сортность НУ резко падают. НУ, имеющие в боковой цепи разветвление, обладают более высокими АС, чем соответствующие им по мол. весу или даже более низкомолекулярные НУ с неразветвленной боковой цепью. Еще более высокими АС обладают НУ, у которых вместо одной боковой цепи, состоящей из 2-х атомов С, имеется две CH_3-группы, присоединенные к кольцу. Шестичленные НУ как правило уступают по АС пятичленным того же, а иногда и более высокого мол. веса. Если в пятичленном НУ имеется боковая цепь, состоящая хотя бы из двух атомов С (этилциклопентан), то наличие этой этильной группы обусловливает столь резкое ухудшение АС углеводорода, что он по сортности уступает соответствующему шестичленному НУ (метилциклогексану). И. Руденская

9298. Дорожные характеристики моторных топлив. Вишневский, Кермаррек, Гюйо, Вейсман (Vichnievsky R., Kermarrec F., Guyot R., Weissman J.). В сб: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 7. М., Гостоптехиздат, 1957, 433—454

Приводятся обобщенные данные по требованиям, предъявляемым автомобильным парком Франции к детонационной стойкости топлив, полученные в результате испытания 200 спец. оборудованных автомобилей на топливах различного происхождения. Б. Энглин

9299. Характеристики и применение ракетных топлив. Штелинг (Characteristics and application of rocket propellants. Stehling Kurt R.), Aero Digest, 1956, 73, № 1, 56—58, 60 (англ.)

Приведены краткие характеристики наиболее употребительных горючих и окислителей — нитрометана, H_2O_2, O_3, HNO_3, окислов азота, углеводородных горючих, гидразинов, аммиака, спиртов и водорода. Перечисляются требования, которым должны удовлетво-

рять топлива для зенитных ракет, управляемых с земли ракет дальнего действия и пилотируемых реактивных самолетов. Отмечается, что практически невозможно подобрать топливо, отвечающее полностью всем вышеуказанным требованиям. Хим. природа перечисленных топлив ограничивает возможность увеличения их эффективности, некоторое повышение которой может быть достигнуто лишь за счет улучшения впрыска, распыла, смешения и испарения. С точки зрения эффективности более перспективны топлива на базе металлорганич. соединений (пентаборан, гидрид лития) и соединений типа несимметричного диметилгидразина. Л. Пашковская

9300. **Спирт, как основное топливо для быстроходных дизелей. Нарасимхан, Рао, Хавеман** (Alcohol as principal fuel in high speed diesel engines. Narasimhan T. L., Rao M. R. K., Havemann H. A.), J. Indian Inst. Sci., 1956, **(A — B)38, № 4,** B224—B247 (англ.)

В качестве топлива для дизелей с непосредственным впрыском (ДНВ) или с турбулизатором (ДТ) предложен спирт и некоторые растительные масла (РМ). Испытания велись на постоянной скорости в различных условиях работы, причем спирт вводился путем засасывания с воздухом, а РМ впрыском. В ДНВ в смеси с РМ может быть введено до 93% спирта, а при форсировании до 60—65%; с использованием воздуха ~95% достигнут высокий термич. эффект (33—42%). Кроме того, снижается кол-во образующегося нагара. При работе на спирте на эксплуатационных качествах двигателя положительно сказывается повышение т-ры цикла, напр., нагревом засасываемого воздуха. Значительно меньший эффект получен при работе ДТ на таком топливе. З. Векслер

9301. **Факторы, влияющие на износ цилиндров дизелей, работающих на высоковязких топливах. Бейли (в подл. Байлей С. Л.), Уитерс (в подл. Витерс Ж. Г.)** (Bailey C. L., Withers J. G.). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 7. М., Гостоптехиздат, 1957, 215—222

Рассматриваются влияние свойств топлива, степени его очистки, качества масла, конструкции двигателя и режима его работы на износ цилиндров тихоходных дизелей, работающих на высоковязких топливах. Разработанным и описанным авторами методом определения нерастворимой в топливе золы исследовалось влияние эксплуатационных условий на эффективность работы центрифуг, применяемых для очистки топлива. Показано, что центробежная очистка топлив и масел является эффективным средством уменьшения износа гильз цилиндров. Б. Энглин

9302. **Свободные радикалы как топлива будущего. Беллер** (Free radicals: super fuels for a new era. Beller William), Amer. Aviat., 1957, **20, № 22,** 36—38 (англ.)

Краткая информация о свойствах, преимуществах и возможностях применения свободных радикалов и в-в в атомарном состоянии в качестве ракетного топлива, а также о работах, ведущихся в этом направлении в США. В. Щекин

9303. **Современная ракетная техника с твердым горючим. Сатерленд** (Modern techniques in solid rocket engineering. Sutherland George S.), Aero Digest, 1956, **72, № 1,** 46—48, 51—52, 54, 56 (англ.)

Обзор. Даны характеристики топлив и окислителей, обсужден механизм и скорость сгорания топлива, а также рассмотрена конструкция камеры сгорания. Библ. 29 назв. З. Векслер

9304. **Топлива для самолетов с газотурбинными двигателями. Фарнхилл** (Fuels for gas turbine aircraft. Farnhill E. S.), J. Instn Automob. and Aeronaut. Engrs, 1955, **15, № 5,** 64—70 (англ.)

Рассматривается влияние качества топлива на сгорание, работу топливных насосов, взрывоопасность и экономичность. Качество топлива мало влияет на запуск двигателя, так как он не вызывает затруднений, но существенно сказывается на длине пламени, что важно для предохранения лопастей турбины от действия чрезмерных т-р. Перебои в сгорании связывают с высокой летучестью топлива, приводящей к полному сгоранию топлива в камере до того, как образовалась смесь с достаточным кол-вом воздуха. Установлено, что соотношение углерод : водород и плотность топлива влияют (наряду с конструктивными факторами) на образование углеродистых отложений у форсунки. Этим вызвано ограничение содержания ароматич. углеводородов в топливе и введение в последнюю спецификацию Англии и США спец. характеристики: высота некоптящего пламени (индекс летучести). С увеличением высоты полета топливо может вскипать из-за снижения давления, а также вспениваться вследствие выделения растворенного воздуха. С замерзанием растворенной в топливе воды и закупоркой фильтров при понижении т-ры борются добавлением к топливу метанола и обогревом фильтров горячим воздухом. Взрывоопасная смесь в баках может образоваться и при применении керосина, легко может воспламениться пена или туман. Образование взрывоопасной смеси можно предотвратить заполнением парового пространства бака азотом. С точки зрения самовоспламенения при аварии самолетов, предпочтителен керосин, так как скорость распространения его пламени в 25 раз меньше, чем пламени бензина. Для наиболее полного использования грузоподъемности самолета желательно применение топлив различной плотности в зависимости от длительности полета; для коротких расстояний (гражданская авиация) предпочтительно топливо малой плотности, так как ограничивающим фактором является вес, а не объем баков. З. Саблина

9305. **Энергия, состав ракетного горючего и скорость выброса продуктов его сгорания из сопла двигателя. Штетбахер** (Energie, Zusammensetzung und Auspuffgeschwindigkeit chemischer Raketentreibstoffe. Stettbacher Alfred), Explosivstoffe, 1956, **4,** № 2, 25—53 (нем.)

Приведены данные о весовом соотношении горючее : : окислитель, кол-ве выделяемой энергии и теоретич. скорости выброса продуктов сгорания важнейших ракетных топлив: этилового спирта с жидким O_2 и H_2O_2, гидразина с HNO_3, бензола с N_2O_4, бензила с диспергированной в нем алюминиевой пылью, сгорающего на воздухе, а также ряда других типичных составов. Приведены также сравнительные данные о мощности атомного и обычного хим. взрывов и произведен расчет коэф. полезного действия 3-ступенчатого ракетного двигателя, работающего на смеси гидразина с HNO_3 и предназначенного для полета в мировом пространстве. М. Фишбейн

9306. **Групповой состав сернистых соединений и их распределение по фракциям бензина, полученного из смолы полукоксования болгарского угля. Димитров Д., Попов И.** (Химически състав групи и разпределение по фракции на серните съединения в бензин от полукоксов катран от въглища от мина «Черно море». Димитров Д., Попов Й.), Годишник хим.-технол. ин-та, 1955 (1956), **2, № 1,** 133—143 (болг.; рез. русск., нем.)

В бензиновой фракции смолы, полученной при полукоксовании в туннельной печи гумусо-сапропелевого угля шахты «Черное море», было определено по методу Фарагера, Морела и Монрое содержание S: элемен-

тарной, сероводородной, меркаптановой, дисульфидной, сульфидной и остаточной; в остаточной S (ее содержание 1,96% при общем содержании S 2,74%) путем окисления 8-н. HNO_3, найдено 0,95% тиофеновой S. Разгонкой бензина на 45 фракций и исследованием последних установлено, что S находится, в основном, в толуольной и ксилольной фракциях. К. З.

9307. Оценка эффективности действия присадок к тяжелым топливам. Хант, Том, Болт (Evaluating additives for distillate fuels — field tests. Hunt Russell A., Jr, Tom Theodore B., Bolt John A.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 10, 1899—1903 (англ.)

Приведены результаты указанных испытаний при помощи лабор. методов, а также в условиях хранения и эксплуатации. Ни один из лабор. методов не может дать оценки качества тяжелых топлив; полноценная характеристика получена путем определения качества топлива несколькими лабор. методами. Особенно важно контролировать в лабор. условиях: 1) фильтруемость топлив после непродолжительного окисления при повышенной т-ре, 2) склонность топлив к образованию стойких эмульсий при контакте с водой, 3) способность топлива препятствовать ржавлению емкостей и 4) склонность смолистых в-в осаждаться из тяжелых топлив. Приводится краткое описание методов испытания топлив. А. Виппер

9308. Влияние химического состава топлив на детонацию. Мора А., Инфиеста (Mora A., Infiesta de la) В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 7. М., Гостоптехиздат, 1957, 455—457

С помощью пьезокварцевого датчика, помещенного в камеру сгорания двигателя CFR вместо иглы Миджлея, в детонационной зоне, обнаружено два типа колебаний: очень быстрые волны давления, вызывающие стук (ударные колебания) и следующие за ними колебания давления синусоидальной формы, со значительно меньшей амплитудой и значительно большим периодом. По мнению авторов, колебания последнего типа безвредны. Топлива парафинового характера, имеющие одинаковое октановое число с топливами ароматич. характера дают более интенсивные колебания первого типа, т. е. более интенсивное ударное действие, при этом с увеличением степени сжатия ударное действие при работе на парафиновых топливах возрастает быстрее, чем на ароматических. Б. Энглин

9309. О детонации и воспламенении в двигателе с искровым зажиганием. Воинов А. Н., В сб.: Поршневые двигатели внутр. сгорания М., АН СССР, 1956, 159—167

Рассматриваются условия трех типов воспламенения углеводородов в двигателе: точечного воспламенения, не сопровождающегося детонацией, объемно-детонационного воспламенения и смешанного воспламенения. Анализируются условия развития воспламенения в кинетич. неоднородных смесях. Б. Энглин

9310. Современные взгляды на процесс горения в двигателях внутреннего сгорания. Даунс, Стрит, Уилер (Downs D., Street J. C., Wheeler R. W.). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 7. М., Гостоптехиздат, 1957, 241—258

Обзор по вопросам горения в двигателях с воспламенением от искры, с воспламенением от сжатия и в газовых турбинах. Библ. 35 назв. Б. Энглин

9311. Формальдегид и окисление метана. Ванпе, Грар (Formaldehyde and the oxidation of methane. Vanpée M., Grard F.), Fuel, 1955, 34, № 4, 433—443 (англ.)

Излагаются результаты эксперим. исследований авторов по механизму процесса сгорания топлив в двигателе. Е. Покровская

9312. Нагары в камерах сгорания автомобильных двигателей. Лавелл (в подл. Ловелл В.), Гибсон, Джонс (Lovell W. G., Gibson H. I., Jones B. A.). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 7. М., Гостоптехиздат, 1957, 268—293

Обзор литературы, опубликованной до середины 1954 г., по вопросам механизма нагарообразования, влияния нагара на повышение требуемого октанового числа топлива и возникновение преждевременного воспламенения, а также применения присадок, снижающих вредное влияние нагара. В статье сделана попытка рассмотреть всю проблему в целом. Библ. 48 назв. Б. Энглин

9313. Влияние топлив и конструкции двигателей на содержание углеводородов в выхлопных газах. Раундс, Беннетт, Небел (Some effects of engine-fuel variables on exhaust-gas hydrocarbon content. Rounds F. G., Bennett P. A., Nebel G. J.), SAE Trans., 1955, 63, 591—601 (англ.)

При определенных условиях эксплуатации в выхлопных газах автомобильных двигателей становится заметным содержание углеводородов. Образуется загрязняющий воздух, дым, в образовании которого, очевидно, важную роль играют углеводороды (в частности, олефины), окислы азота и озон. Кроме того, при расходе бензина в округе Лос-Анжелес ~500 млн. л в день, потери топлива, даже при незначительном содержании углеводородов в выхлопных газах, огромны. Исследовались факторы, влияющие на конц-ию углеводородов в выхлопных газах, а также поведение в этом отношении различных топлив на двигателях. Рекомендованы практич. мероприятия по снижению содержания углеводородов в выхлопных газах (надлежащий ремонт двигателя и усовершенствование его конструкции). И. Рожков

9314. О возможности получения смазочных масел из сланцевой смолы. Аарна А. Я., Каск К. А., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1956, А, № 73, 179—197

Для получения смазочных масел различные очищ. и неочищ. фракции сланцевой смолы обрабатывали 12—16% безводн. $AlCl_3$ при 80° в течение 50 час. Масла из неочищ. фракций (от 200—300° и 270—350° до 250—292° при 3 *мм* рт. ст.) обладали низким качеством. Очищ. фракции тоннельной смолы, кипящие в пределах от 100—150° до 200—300°, дали масла более высокого качества с выходом 28—38%. Лучшие масла получены в полупромышленных условиях из дизельной фракции 220—310°. При перегонке продуктов р-ции в вакууме получены 2 сорта смазочных масел с вязкостью 73 и 292 *сст* при 50°, индексами вязкости (ИВ) 95 и 70 и т. заст. —27 и —15°. При добавлении 10% первого из этих масел к автолу 10 с ИВ 40 и т. заст. —19° получено масло с ИВ 48 и т. заст. —25°. Е. Покровская

9315. Несгораемые механические примеси в масле двигателя Д-38. Самохин Н. И., Автомоб. и тракт. пром-сть, 1957, № 4, 16—19

Исследовались под микроскопом механич. примеси, выделенные из отработанного картерного масла, из отложений на фильтрах грубой и тонкой очистки и из отложений в полостях шеек коленчатого вала. Приведены данные по содержанию в отложениях металлич. частиц различного размера (стали, чугуна, сплава алюминия, бронзы) и песка. В виде стружки присутствовало большое кол-во частиц стали, но отсутствовали частицы сплава алюминия и бронзы. Предложено, что дисперсные частицы стали образуются вследствие обмятия и шелушения поверхностей трения, а также вследствие снятия стружки частицами песка. А. Равикович

9316. Применение смазочных материалов на коксовых установках. Эррингтон (Some aspects of

coke works lubrication. Errington N.), Gas World, 1957, **145**, № 3785, 49—52. Discuss., 53 (англ.)

Перечень и характеристика масел и консистентных смазок, применяемых для смазывания механизмов на коксовых установках. Описаны различные методы и приспособления для смазки подшипников и зубчатых передач. Дискуссия. Д. Цикарев

9317. **К вопросу о прорыве газов из камеры сгорания через поршневые кольца и о точной оценке отработанных картерных масел. Кадмер, Маузер** (Kadmer E. H., Mauser H.). В сб.: 4-й Междунар. нефт. конгресс. 7. М., Гостоптехиздат, 1957, 81—102

На двух карбюраторных двигателях и четырех дизелях исследовалось влияние прорыва газов на качество моторных масел, причем анализировались отработанное масло и осадок, снятый с фильтра. Обсуждаются полученные результаты по каждой машине в отдельности. Установлено, что независимо от возросшего загрязнения при циркуляции масла на больших пробегах степень загрязнения находится в соответствии со степенью прорыва газов. Б. Энглин

9318. **Оценка качества масел с присадками. Вуд, Букуолд** (Evaluating lubricating oils containing additives. Wood L. G., Buchwald Herbert), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 10, 1925—1930 (англ.)

Описан лабор. прибор для испытания масел с присадками и соответствующая методика испытания, заключающаяся в прокачивании в течение двух периодов, по 6 час. каждый (с интенсивностью 24 капли в 1 мин.), 150 *г* испытуемого масла, нагретого до 250°, по поверхности полированной стальной пластины (толщиною 0,8 *мм*), наклоненной под углом 15° к горизонтальной оси, и последующего визуального определения степени покрытия этой пластины отложениями по определенной шкале. Кроме того, для заключения о качестве масла определяется привес пластины за счет отложений, а также прирост кислотного числа и вязкости масла за время испытания. Результаты испытания пяти масел селективной очистки разного происхождения в смеси с противоокислительными и моющими присадками свидетельствуют о различной восприимчивости испытанных масел к указанным присадкам; последнее увязано с групповым хим. составом испытанных масел и содержанием в них S. Показано, что данные лабор. оценки масел с присадками хорошо согласуются с результатами испытаний на одноцилиндровом двигателе. А. Виппер

9319. **Моторные свойства дизельных масел из сернистых нефтей. Пучков Н. Г., Серов А. В., Белянчиков Г. П., Резников В. Д., Пышков С. И.**, Тр. Всес. н-и. ин-т по переработке нефти и газа и получению искусств. жидк. топлива, 1957, вып. 6, 3—12

Лабораторными исследованиями и длительными испытаниями (550 и 1000 час.) дизельных масел из восточных сернистых нефтей с присадками Азнии-4 на двигателе D-35 и Циатим-339 на ЯАЗ-204 показано, что эти масла обеспечивают нормальную работу тракторных и автомобильных дизелей и могут применяться наравне с бакинскими дизельными маслами. Г. Марголина

9320. **Обоснование методики краткосрочных испытаний для оценки противоизносных свойств дизельных масел. Серов А. В.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке нефти и газа и получению искусств. жидк. топлива, 1957, вып. 6, 46—57

Проведены исследования, позволяющие установить оптимальный режим работы (скоростной, нагрузочный и температурный) дизеля (ЯАЗ-204, Д-35), при котором износ оценивается по содержанию Fe в картерном масле, а также разработана методика краткосрочных испытаний противоизносных свойств масел. Показано, что оценка износа дизельных двигателей по нарастанию кол-ва Fe в масле вполне возможна и дает воспроизводимые результаты. Основными факторами, определяющими темп износа, являются скорость вращения коленчатого вала, нагрузка и температурный режим. Г. Марголина

9321. **Исследования по износу и трению на аппарате по Бартелю (IfE) Исследовательского нефтяного института. Бартель, Кадмер, Мос, Шульце** (Untersuchungen über Verschleiß und Reibung mit dem Prüfgerät nach A. Bartel des Instituts für Erdölforschung (IfE-Gerät). Bartel A. A., Kadmer E. H., Moos J., Schulze Gg. R.), Schmiertechnik, 1956, № 4, 184—191 (нем.)

Новый аппарат для исследования трения и износа смазанных металлич. поверхностей: вращающаяся стальная цапфа (диам. 24 *мм*) трется по двум стальным роликам диам. 8 *мм*, длиною 10 *мм*, расположенным на окружности под углом 90° друг к другу; начальные нагрузки на поверхности контакта до 4385 *кГ/см²*, скорости скольжения от 0,0004 до 3,7 *м/сек*. Сообщаются результаты испытаний (4385 *кГ/см²*, 0,2 *м/сек*., 3 *часа*) по определению износа роликов, силы трения и состояния поверхностей трения для смазочных масел различного происхождения (минер., растительных, синтетич.) и с различными присадками (содержащими Cl, S, P, N, Pb, Zn и их комбинации). Между износом и силой трения зависимости не установлено. Увеличение скоростей скольжения сильно повышает износ вследствие подъема т-ры поверхности трения. Исследовалось также влияние повышения нагрузок на износ, силу трения и т-ру масла. А. Равикович

9322. **Полярные и нейтральные углеводороды минеральных масел. Кулакова Р. В., Крейн С. Э.**, Вестн. электропром-сти, 1956, № 12, 52—54

Исследована частотная зависимость тангенса угла диэлектрич. потерь при 20° для образцов минер. масел различной вязкости и происхождения, а также для выделенных из них хроматографией на силикагеле нафтено-парафиновых (НПУ) и ароматич. (АУ) углеводородов с полностью удаленными соединениями, содержащими S, O и другие гетероатомы. НПУ из вязких масел практически не имеют дипольных потерь; у НПУ из маловязких масел в диапазоне очень высоких частот или низких т-р проявляется дипольный момент. Основным полярным компонентом являются АУ, добавка которых к НПУ заметно изменяет частотную характеристику тангенса угла потерь. Показано, что при дипольном моменте нафтеновых углеводородов, выделенных из брайтстока сурьханской отборной нефти, равном О, рассчитанный дипольный момент АУ составляет $0{,}558 \cdot 10^{-18}$. В. Щекин

9323. **О химическом составе и смазывающих свойствах масел для подшипников качения. Ступишин Ю. В.** В сб. Хим. состав и эксплуатац. свойства смазочн. масел. М., Гостоптехиздат, 1957, 158—167

Смазывающие свойства (СС) масел в условиях трения качения исследованы стендовыми испытаниями подшипников № 204, при контактных нагрузках ~30 000 *кГ/см²*. Оценка СС производилась по установившейся разности т-р (Δt) между подшипником и окружающей средой и по фактору $C - 427\ \Delta t/P\pi dn$, где P — нагрузка в *кГ*, d — диаметр в *м*, n — скорость вращения в об/мин. Для минер. масел установлено: при увеличении доли парафиновых цепей и уменьшении доли кольчатых структур СС ухудшаются; для масел одного происхождения СС ухудшаются с повышением анилиновой точки или вязкости. Алкилполисилоксановые масла в условиях трения качения обла-

дают не худшими СС, чем минер. масла, их СС также зависят от хим. состава и ухудшаются с повышением вязкости. Добавление к минер. маслу поверхностно-активной присадки — стеариновой к-ты ухудшало его СС. А. Равикович

9324. **Растворимость воды в изоляционных маслах.** Липштейн Р. А., Штерн Е. Н., Химия и технол. топлива, 1956, № 11, 46—54

Исследована гигроскопичность товарных трансформаторных масел различного происхождения путем выдерживания сухих образцов 20 час. при 20° в воздухе с заданной влажностью до равновесного состояния. Содержание H_2O в образцах определялось при помощи CaH_2. Результаты показывают, что содержание воды в масле прямо пропорционально относительной влажности воздуха и зависит от хим. состава масла; подтверждается предложенное авторами ур-ние (аналогичное закону Генри): $X = X_{макс.} P_в / P_в^{нас.} = K P_в X_{макс.} \psi$, где X — конц-ия воды в углеводороде в мол. %, $X_{макс.}$ — максим. конц-ия воды прч данной т-ре в мол. %, $P_в$ — упругость паров воды в воздухе, измеренная в *мм* рт. ст., $P_в^{нас.}$ — упругость насыщ. пара воды при данной т-ре и ψ — относительная влажность в %. Повышение т-ры при постоянной ψ увеличивает конц-ию воды в масле и, наоборот, уменьшает ее при $P_в = const$. Эксперим. подтверждено, что $\lg x_t$ (X_t — максим. растворимость при т-ре t°) прямо пропорционален обратной величине абс. т-ры. Растворимость воды в маслах увеличивается от присутствия полярных примесей, причем нарушается линейная зависимость поглощающей способности масла от влажности воздуха. Особенно повышают гигроскопичность масла Ba- и Pb-нафтенаты и CH_3COOH. Аналогично действует нафтенат Na, присутствие которого в кол-ве 0,01% увеличивает растворимость воды в масле в 2,6 раза, что указывает на необходимость улучшения Na-пробы изоляционных масел. В. Щекин

9325. **Повышение стабильности трансформаторных масел, полученных из румынской нефти.** Рашеев, Константинеску (Mărirea stabilităţii uleiurilor de transformator fabricate din ţiţeiuri romîneşti. Raşeev S., Constantinescu Al.), Studii. Inst. petrol si gaze Bucureşti, 1955, № 1, 63—85 (рум.)

Показано, что обработка трансформаторных масел (после нейтр-ции) 1% р-ром Na_2SiO_3 и введение 0,01% *n*-оксидифениламина значительно увеличивает их стабильность. Подробно рассмотрены химизм, механизм и кинетика старения трансформаторных масел в условиях эксплуатации. Г. Маркус

9326. **Смазочные материалы для холодильных машин, работающих на «Фреоне-22».** Стейнл (Lubricants for refrigeration machines using «F-22». Steinle H.). Refrig. Engng, 1957, 65, № 4, 84 (англ.)

В качестве смазочных материалов рекомендуется применять полимеры эфиров кремневой к-ты, в частности бутилсиликоновые эфиры SBE, смешивающиеся в любых отношениях с «F-22» до т-ры —79°. Наилучшим является SBE 55 с вязкостью 22, 55 и 220 *сст* при 70, 20 и —18° соответственно. Т-ра застывания его ниже —79°, хим. стабильность весьма высока. Г. Марголина

9327. **Об особенностях действия замедлителей на кинетику автоокисления углеводородов.** Иванов К. И., Вилянская Е. Д., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 4, 11—21

Установлено существование трех групп замедлителей автоокисления углеводородов нефтяных масел. Ингибиторы I группы задерживают р-цию окисления белого масла только при добавлении их до начала опыта. Ингибиторы II группы способны останавливать начавшийся и глубоко развившийся окислительный процесс. Антиокислители III группы, занимающей как бы среднее положение между I и II, способны тормозить окисление масла, будучи добавлены в него до начала процесса, и останавливают р-цию окисления только в ее автокаталитич. стадии. Особенности действия замедлителей всех трех групп не зависят от конц-ии их в масле, не изменяются от того, учитывается ли степень окисления масла по его кислотному числу или по поглощенному им кислороду. Исследовано влияние на различные стадии окисления белого масла 25 органич. соединений, известных как ингибиторы автоокисления нефтяных углеводородов. Установлено, что каждое из этих соединений принадлежит к одной из трех групп замедлителей, и разработана классификация последних. Полученные результаты позволяют решать вопросы стабилизации нефтяных масел. Г. Марголина

9328. **Антиокислители в нефтяной промышленности.** Томпсон (Antioxidants in the oil industry. Thompson C. N.), Research, 1957, 10, № 1, 6—14 (англ.)

Обзор по антиокислителям (А), применяемым для нефтепродуктов (моторных топлив, различных смазочных материалов). Исследованы 5 основных типов А: ингибиторы окисления (И), замедлители окисления (З), пассиваторы (П), дезактиваторы (Д), косвенные А (КА). И устраняют или задерживают окисление, предупреждая образование смол и кислых продуктов в моторных бензинах; рекомендуются А типа фенола, диамины и аминофенолы. В присутствии З окисление идет, но значительно снижается его начальная скорость. П замедляют или предотвращают коррозию металлов, образуя на их поверхности тончайшие адсорбционные пленки, препятствующие взаимодействию металла с нефтепродуктами. Д снижают каталитич. действие металлов на процесс окисления масел, моторных топлив и др.; из них наиболее эффективны дисалицилаты этилен- и пропилендиамина. КА образуются в результате первоначальных окислительных процессов и в дальнейшем задерживают окисление присутствующих углеводородов. Приводятся ф-лы А, используемых в смазках (амин, фенол алкилфенолсульфид, дитиосульфат). Указаны конц-ии А, применяемых в практике, графически показана эффективность А в зависимости от времени, конц-ии и проч. Описан метод определения кол-ва необходимого в отдельных случаях дезактиватора. Т. Волкова

9329. **Изоляционные масла и изоляционные материалы. Международная конференция по электрическим сетям высокого напряжения. Отчеты 15 сессии, 1954 г., т. I. Париж.**—(Huiles et matériaux isolants.—), Conférence Internat. grands réseaux électr. á haute tension. Compterendu travaux, 15 session, 1954, T. 1, Paris, 1955, 308—338 (франц.)

9330. **О процессе смазки.** Банктё (L'évolution de la lubrification. Bencteux Michel), Mach.-outil franc., 1956, 21, № 115, 93, 95, 97 (франц).

Описаны результаты и дан критич. анализ применения MoS_2 (I) на прессовом оборудовании. Отмечены термостойкость и низкий коэф. трения I. Установлено окисление пленки I при т-ре до 395° очень малым кол-вом воздуха в MoO_3; с увеличением соотношения I и воздуха т-ра повышается, достигая 570° и выше, причем коэф. трения растет и пленка разрушается. При нагреве под вакуумом до 540° сохраняется гексагональная структура I. Р. Ошер

9331. **Синтез присадок к маслам для гипоидных и трансмиссионных передач.** Кулиев А. М., Атальян А. А., Оруджева И. М., В сб.: Вопр. исслед. нефтей и нефтепродуктов, разработки про-

цессов переработки нефти и обслед. заводск. установок. Вып. I. Баку, 1957, 73—80

Сняты основные технологич. показатели синтеза присадки АЗНИИ-9 для масел, применяемых в трансмиссионных и гипоидных передачах. Исследовано влияние катализатора, света и других факторов на качество присадки и процесс синтеза. Предварительные испытания на 4-шариковом и 4-роликовом аппаратах показали, что масла с присадкой АЗНИИ-9 по противоизносным и смазывающим свойствам имеют значительные преимущества перед маслами без присадки и с присадками Э$_3$—5, хлорированным парафином, и не уступает присадке сантопойд. Испытание присадки на редукторах троллейбусов в смеси с авиамаслом МК-22 показали, что износ сокращается вдвое. Для устранения коррозийности присадки АЗНИИ-9 в присутствии воды к ней следует добавлять 10—20% присадки АЗНИИ-7. М. Пасманник

9332. **Исследование свойств пластичных смазок методом высокоскоростной киносъемки. Гвоздев М. М., Безбородько М. Д., Виноградов Г. В.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 4, 41—47

Для изучения поведения консистентных смазок в ненагруженных подшипниках качения при различных режимах работы была применена высокоскоростная киносъемка, позволяющая наблюдать процессы, протекающие за малые доли секунды. Показана эффективность использования этого метода для изучения процессов деформирования пластичных дисперсных систем; доказано наличие простой картины поведения смазок в подшипниках качения. Г. Марголина

9333. **Влияние испаряемости и вязкости минеральных масел на эксплуатационные свойства морозостойких консистентных смазок. Багрянцева П. П., Бадаева М. К.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке нефти и газа и получению искусств. жидк. топлива, 1957, вып. 6, 206—218

Исследования, проведенные на товарных смазках КВ, НК-30, ГСА, АФ-120 и Циатим-201 сопоставлением их физ.-хим. и объемно-механич. свойств, а также проверкой работоспособности в подшипниках качения, на стендах и в эксплуатационных условиях, позволили сделать следующие выводы: вязкостные свойства исследованных консистентных смазок (КС) в основном зависят от углеводородного состава содержащихся в них минер. масел. Испаряемость КС при 50 и 100° определяется испаряемостью входящих в их состав минер. масел. По испаряемости КС и входящие в их состав масла располагаются в одинаковой последовательности и абс. величины испаряемости в тех и других до определенного предела весьма близки. Испаряемость КС оказывает большое влияние на их вязкостные свойства, причем зависимость эта носит линейный характер. Стендовые и эксплуатационные испытания показали, что работоспособность КС в значительной мере обусловливается испаряемостью и вязкостью входящих в их состав минер. масел. Г. Марголина

9334. **Уменьшение коэффициента трения при применении двусернистого молибдена. Бесьер** (La réduction du coefficient de frottement par utilisation du bisulfure de molybdène. Bessière Pierre), Métaux (corros.-inds), 1957, 32, № 380, 149—161 (франц.)

Описаны преимущества MoS_2, применяемого в качестве твердой смазки в условиях повышенных давлений, больших скоростей, вакуума, высоких и низких т-р, присутствия хим. реагентов, загрязненной пылью среды. Проводилось исследование по изучению применения MoS_2 в качестве противозадирной и антикоррозийной сухой смазки. На некоторых металлич. поверхностях MoS_2 дает снижение коэф. трения, напр., с 0,3—0,8 до 0,13 и ниже. Описаны способы приготовления и нанесения MoS_2 на поверхности деталей в виде порошков (Моликоты) и кол. суспензий, применяемых в различных областях пром-сти и эксплуатации. Библ. 42 назв. Г. Марголина

9335. **Твердые смазочные материалы (Исследование MoS_2). Асакава** （固體潤滑劑について（國產2硫化モリブデン研究序報）． 淺川勇吉）， 自動車技術， Дзидося гидзюцу. 1956, 10, № 3, 92—95 (японск.)

Изучался коэф. трения при применении MoS_2, вырабатываемого в Японии. Показано, что MoS_2 обладает лучшими смазывающими свойствами, чем графит и тальк. Добавление MoS_2 к смазочным маслам уменьшало коэф. трения на 10—15% в зависимости от условий работы. Л. Левин

9336. **Расширение применения твердых смазочных материалов. Часть I. Симпсон, Мак-Ларен** (More uses found for solid lubricants. Part I. Simpson W. J., McLaren M. C.), Plant, 1956, 14, № 6, 56—59 (англ.)

Рассматриваются некоторые свойства (однородность, т-ра каплепадения, окисляемость, прокачиваемость и т. д.) консистентных смазок и их эксплуатационное значение. В. Щекин

9337. **Двусернистый молибден как присадка к консистентным смазкам. Смит** (Molybdenum disulfide as a grease additive. Smith E. E.), NLGI Spokesman, 1956, 20, № 9, 20—22, 24—26, 28, 30, 33—34, 36 (англ.)

Проведено сравнительное исследование на лабор. приборах смазочных и противоизносных свойств консистентных смазок (КС), содержащих MoS_2, другие присадки и без присадок. Для КС определялись: коэф. трения при проталкивании цилиндрич. стержня через втулку, усилия отвинчивания муфты после нагрева соединения 500 час. при 538°, истирание подшипника на приборе *ASTM*, кривые износ-нагрузка на 4-шариковой машине трения (МТ), предельные нагрузки заедания и продолжительности работы на МТ Тимкен и Фалекс; износы на МТ фалекс, продолжительности работы на вибрационной МГ, сила трения и т-ры при испытании на МТ Кугельфишер. По данным испытаний, КС значительно улучшаются при добавлении к ним MoS_2, превосходя по качеству КС, содержащие порошкообразный или кол. графит, ZnO, кол. Pb, Cu или Zn, порошкообразный Al. Тонко измельченный MoS_2 более эффективен, чем при грубом помоле. Испытаниями на МТ и методом диффракции рентгеновских лучей установлено, что на поверхностях трения после работы на КС, содержащих MoS_2, создается остаточная пленка MoS_2. Предварительные данные эксплуатационной работы подтвердили эффективность КС, содержащих MoS_2. А. Равикович

9338. **Статистический качественный контроль в нефтяной контрольной лаборатории. Данкан** (Statistical quality control in a petroleum control laboratory. Duncan J. M.), ASTM Bull., 1957, № 219, 40—43 (англ.)

Описана система контрольных проб и статистич. обработки результатов их анализов. Примеры улучшения точности методов определения при применении этой системы. А. Равикович

9339. **Контроль подготовки нефти. Определение общего содержания хлористых солей в нефтях. Нелькенбаум Я. И.,** Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 8, 63—65

При определении общего содержания хлоридов в сырых нефтях по ГОСТ 2401 47 целесообразно отбирать пробу взвешиванием и определять соли в процентах или *мг/кг*. При определении хлоридов в подготовленной нефти лучшие результаты (по сравнению с ГОСТ 2401-47) получают при меркуриметрич. титровании в присутствии дифенилкарбазона и бромфенолового синего. Приведена методика определения. А. Н.

9340. Разработка простого и точного метода определения природы углеводородов по значениям вязкости, показателя преломления и плотности. Корнелиссен, Уотерман (Développement d'une méthode pour la détermination simple et précise de la nature des hydrocarbures à partir de la viscosité de l'indice de réfraction et de la densité. Cornelissen J., Waterman H. I.), Chimie et industrie, 1956, 76, № 5, 1019—1031 (франц.; рез. англ., исп.)

Определение в нефтяных фракциях процента С в ароматич. структурах и процента С в нафтеновых структурах производится при помощи разработанной серии номограмм, каждая из которых дает зависимость указанных процентов С от $n^{20}D$ и d_4^{20} фракции при одном значении кинематич. вязкости (при 20° в *сст*). Изложен принцип метода и обоснована его точность путем сравнения большого кол-ва определений по новому методу и методу *n-d-M*. А. Равикович

9341. Быстрое определение суммарного содержания серы в летучих углеводородах. Салливан (To determine total sulfur rapidly, in volatile hydrocarbons. Sullivan P. J.), Petrol. Engr, 1957, 29, № 4, С19 (англ.)

Дано описание аппаратуры, реактивов и методики определения суммарного содержания S в летучих углеводородах. Определение производится за 30—35 мин. с высокой степенью точности. 10 *г* образца на холоду смешивают с 10 *г* минер. масла. 0,2 *г* смеси переносят в предварительно взвешенную лодочку, которую сверху засыпают алундовым порошком и помещают в трубку, обогреваемую электрич. печью. В трубку вводят поток O_2 со скоростью 1 *л* в мин. Лодочка медленно подвигается по трубке до зоны 1315°. Применяемый для титрования KJ точно стандартизируют по известному кол-ву S. Р-ры готовят такой конц-ии, что при титровании десятые доли *см*³ KJ после введения поправочного коэф. соответствуют содержанию S в образце в вес.%. С. Гудков

9342. Давление паров спирто-бензиновых смесей. Мапстон (The vapour pressure of alcohol-gasoline blends. Mapstone Geo E.), J. Inst. Petrol., 1956, 42, № 387, 95—96 (англ.)

Даются номограмма и ф-ла для вычисления поправок к давлению насыщ. паров смесей бензина и спирта, определяемому в бомбе Рейда: $C = [p(t-T)] : (460+t)$, где C — поправка в фунт/дм², p — барометрич. давление в фунт/дм², t — начальная т-ра воздушной камеры в °F, T — т-ра бани в °F. Приводится номограмма для расчета значений давления насыщ. паров смесей при различных т-рах. И. Рожков

9343. Исследование значения испытаний растяжимости битумов. Сал (A study on the significance of the ductility test for bitumen. Saal R. N. J.), J. Appl. Chem., 1955, 5, № 12, 663—675 (англ.)

Рассмотрены теоретич. основы метода определения растяжимости битумов и дан анализ первичных факторов, возникающих при этом определении. Приведены характеристики усилий и деформаций, имеющих место при испытании образцов, а также ф-лы для теоретич. расчетов значений этих величин. У. Андрес

9344. О способах измерения вязкости битуминозных вяжущих. Шульц (Zum Verfahren der Viskositätsmessung bei bituminösen Bindemitteln. Schulz Fritz), Bitum., Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1956, 7, № 5, 183—184, 187—189 (нем.)

Предложено определение вязкости производить по консистенции при различных т-рах, измеренной при помощи обычного вискозиметра для полевых испытаний дорожных смол. Приведены таблицы и графики, позволяющие по определению вязкости в обычном вискозиметре при одной т-ре рассчитать вязкость при любой другой температуре. Н. Гаврилов

9345. Определение pH битуминозных эмульсий при помощи листкового колориметра Вульфа. Гульник (Détermination du pH dans les émulsions de bitume au moyen du colorimètre à feuillets de Wulff. Houlnick Cl.), Rev. gén. routes et aérodr., 1956, 26, № 297, 83—84 (франц.)

Предложено применение листкового колориметра Вульфа для определения pH битуминозных эмульсий и разработана методика, состоящая в следующем: 10 *см*³ эмульсии помещают в небольшой стаканчик. Листок колориметра Вульфа для pH между 10,1 и 12,3 (pH нормальных эмульсий лежит обычно между 10 и 11) захватывают пинцетом и полностью погружают в эмульсию на 1 мин. (песочные часы), после чего вынимают, высушивают нейтр. фильтровальной бумагой и частично удаляют приставший к листку битум. Остаток битума удаляют погружением листка в ксилол (в двух сосудах), листок высушивают нейтр. фильтровальной бумагой и делают колориметрич. сравнение цвета листка с установленными эталонами в течение 1—2 мин. Листки и эталоны следует хранить в темноте в отсутствие воздуха. Для кислых эмульсий погружение может быть продлено до 5 мин. Приведены хорошо сходящиеся данные определений pH битуминозных эмульсий колориметрич. способом и стеклянным электродом Ареля. А. Кузьмина

9346. Анализ природного газа. Мартынек (Jak wykonuje się analizy gazu ziemnego. Martynek Mieczysław), Wiadom. naft., 1957, 3, № 1-2, 12—13 (польск.)

Популярная заметка о применяемых методах анализа природных газов. К. З.

9347. К вопросу о методах исследования высокотемпературной стабильности авиационных топлив. Саблина З. А., Гуреев А. А., Химия и технол. топлива и масел, 1957, № 9, 63—66

Показано, что при помощи окисления в статич. условиях можно достаточно точно характеризовать сравнительную термич. стабильность топлив различных типов, а также предварительно выявлять влияние присадок или способов технологич. обработки на устойчивость в условиях высоких т-р. При исследованиях применен метод окисления топлива в стальных бомбах, нагреваемых в воздушном термостате. В бомбу помещали стеклянный стакан, куда наливали 250 *мл* топлива, бомбу наполняли воздухом до давл. 7 *ат* и после проверки герметичности помещали в термостат с заданной т-рой, после выдерживания в термостате бомбу охлаждали и анализировали топливо. И. Руденская

9348. Радиохимическое исследование стабильности растворов присадок в маслах. Заславский Ю. С., Шнеерова Р. Н., Шор Г. И., Кузнецова А. Н., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке нефти и газа и получению искусств. жидк. топлива, 1957, вып. 6, 107—116

Разработана методика быстрой и точной оценки стабильности р-ров присадок в маслах с помощью метода радиоактивных индикаторов, основанная на центрифугировании масла, содержащего меченную радиоактивным изотопом присадку, и установлении выделения присадки из р-ра по изменению радиоактивности слоев масла. Методика позволяет определять влияние обводнения на стабильность р-ров присадок в моторных маслах и может оказаться эффективной при выборе оптимальной технологии введения присадок в масла и определения способа стабилизации нестабильных р-ров. Г. Марголина

9349. Оценка вязкостных свойств консистентных смазок при низких температурах ротационным и капиллярным вискозиметрами. Каулина М. М., Лунева В. С., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке

нефти и газа и получению искусств. жидк. топлива, 1957, вып. 6, 199—205

Показана возможность использования ротационного (РВ) и капиллярного вискозиметров (КВ) для определения вязкостных свойств солидолов и морозостойких смазок ГОИ-54, Циатим-201, смазки 21 при разных т-рах и градиентах скорости. КВ типа 964 с капилляром диам. 0,1474 *см* и давлением пружины 31 *кг/см*^{2} можно определять вязкость солидолов при −5°, а морозостойких смазок до −20°. Для определения вязкости при более низких т-рах необходимы капилляры большего диаметра и пружины с большими усилиями. РВ не имеет температурных и некоторых других ограничений, характерных для КВ типа 964. Вязкость солидолов свободно определяется в этом приборе и при −30°. Г. Марголина

9350. Об ускоренном методе определения предохранительной способности консистентных смазок. Лунева В. С., Ковалев В. А., Тр. Всес. н.-и. ин-та по переработке нефти и газа и получению искусств. жидк. топлива, 1957, вып. 6, 210—232

Для оценки защитной способности смазки (СМ) от газовой коррозии слой СМ толщиной 0,2 *мм* наносили на пластинки из стали, латуни и меди, которые помещали на 24 часа при 20° под стеклянный колпак, содержащий воздух влажностью 45—55% и заданное кол-во агрессивного газа (в %): NH_3 1, CO_2 6, NO 1, H_2S 1, SO_2 1, Cl_2 1, Cl_2 1,8. Результаты оценивали визуально по площади пластинки, затронутой коррозией. Хорошую защитную способность показали углеводородные СМ (пушечная, технич. вазелин, ГОИ-54, петролатум), близки к ним мыльные гидрофобные СМ ($УС_с$, М-1, АФ-70), плохую защитную способность имели мыльные гидрофильные СМ (№ 12, КВ, лейнерная). Примененный метод не пригоден для стандартного ускоренного испытания, так как NH_3 и CO_2 мало эффективны, а другие газы вызывают хим. изменение СМ. Лучшим методом является определение защитной способности погружением пластинки со слоем СМ 0,25 *мм* в 3%-ный водн. р-р NaCl при т-ре 18±2°, после выдерживания подключается аккумулятор к цепи из испытуемой пластинки, чистой пластинки (катод) и миллиамперметра. Показателем нарушения слоя СМ является время начала отклонения стрелки миллиамперметра, для хороших СМ оно > 24 час. А. Р.

9351 П. Каталитическая конверсия углеводородных смесей в продукты с меньшим содержанием серы и более низкой температурой кипения (Procédé de conversion catalytique de mélanges hydrocarburés contenant du soufre en produits à moindre teneur en soufre et à point d'ébullition plus bas) [Gulf Research et Development Co]. Франц. пат. 1112082, 8.03.56

Способ каталитич. конверсии углеводородных смесей, содержащих S-соединения, с получением низкокипящих продуктов и снижением содержания S состоит в контактировании указанной смеси, частично находящейся в паровой фазе, с H_2 и частицами гидрогенизационного катализатора во взвешенном состоянии при т-ре 400—510° и давл. 52—140 *ат*. Пример. Мазут, перегоняющийся до 310° на 58,7%, с содержанием S 1,39% был обработан H_2 в кол-ве 1,8 *м*^{3}/*л* при 440°, давл. 70 *ат* и объемной скорости 1,0 в присутствии катализатора, содержащего на алюмосиликате 10% смеси NiO и WO_3 состава 1 : 1. Получен продукт с содержанием S 0,1—0,3, перегоняющийся до 310° на 69—84%. С. Гордон

9352 П. Процесс каталитического крекинга. Уотсон, Смит (Catalytic cracking process. Watson Kenneth M., Smith Robert L.) [Sinclair Refining Co.] Канадск. пат. 519272, 6.12.55

Усовершенствован способ добавки свежего катализатора (К) в систему каталитич. крекинга, где сырье постоянного состава контактирует с тонкоизмельченным твердым К, давая продукты конверсии постоянного состава, с непрерывной регенерацией К путем выжига кокса, отложившегося при конверсии сырья, причем постоянное кол-во К в системе поддерживается периодич. добавкой свежего. Свежий К добавляется в систему в течение более короткого времени, чем продолжительность нормальной работы. Весь К, уловленный из дымовых газов регенератора, возвращается в реактор через стояк регенератора во время добавки свежего К, а также по окончании добавки, при нормальной работе, до тех пор, пока кол-во К в системе и его средняя активность не начнут падать. Затем К, уловленный из дымовых газов, в течение короткого периода выводится из системы, после чего немедленно добавляется новая порция свежего. Во время нормальной работы и вывода К свежий К в систему не подается. С. Розеноер

9353 П. Комбинированная схема каталитического крекинга. Рапп, Нельсон (Integrated catalytic cracking processing system. Rupp Walter H., Nelson Channing C.), [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2741580, 10.04.56

Процесс получения моторного топлива (МТ), не содержащего H_2S, из сернистого углеводородного сырья (УС) с т-рой кипения выше интервалов кипения МТ, состоит из нескольких ступеней: 1. УС перерабатывают в псевдоожиженном слое катализатора (К) крекинга в соответствующих условиях давления (до 7 *ати*) и т-ры (427—593°) для превращения по крайней мере части УС в МТ и H_2S. Линейная скорость газа в зоне 0,75—1,2 *м/сек*; отношение К : УС = 3 : 10, обычно 6—8 по весу. К непрерывно отводят из зоны р-ции для регенерации при 538—593° в отдельной зоне. Состав К : SiO_2 + 5—20% Al_2O_3 или MgO, кроме того может присутствовать третий компонент ThO_2, WO_3, MoO, BeO, Bi_2O_3, CdO, UO_3, B_2O_3, SnO_2, Fe_2O_3, V_2O_5, MnO, Cr_2O_3, CaO, Tl_2O_3, MgO и Ce_2O_3 в кол-ве 0,05—0,5%. Размер частиц К ⩽200. 2. Парообразный продукт фракционируют, причем верхней фракцией является МТ и H_2S. 3. Верхний продукт зоны фракционирования вводят в зону конденсации, где контактируют с жидким этаноламином (I), поглощающим H_2S; т-ра поступающего I 20—32°; условия в зоне должны обеспечивать полную конденсацию паров МТ. Кол-во I подбирают так, чтобы его т-ра повышалась при контактировании не более, чем на 11°. 4. Р-р I, насыщенный H_2S, и сконденсированное МТ разделяются в зоне сепарации. 5. Р-р I охлаждается воздухом. 6. Нагретый воздух контактируют в зоне регенерации с отработанным К при т-ре и давлении, обеспечивающими восстановление активности К. 7. По крайней мере часть охлажденного I возвращают в зону конденсации, причем предварительно регенерируют. Н. Кельцев

9354 П. Приспособление для отделения твердых или жидких частиц от газа или пара (Dispositif pour la séparation de particules solides ou liquides de gaz ou vapeur) [Bureau van Tongeren N. V.]. Франц. пат. 1114357, 11.04.56

Часть трубопровода, по которому движется смесь газа (или пара) и частиц, представляет собой конич. спираль, между каждыми двумя витками которой имеются щели для вывода очищ. газа. Сечение трубопровода может быть круглым, квадратным, прямоугольным, треугольным, трапециевидным или ромбич., причем форма некруглого сечения должна быть такова, чтобы перпендикуляр, опущенный из центра тяжести сечения на ось конуса, пересекал поверхность соприкосновения сечения и конуса. Смесь газа и частиц движется от основания конуса к его вершине и при прохождении разделяется на большую часть газа,

более или менее очищ. от частиц, и меньшую часть газа, содержащего соответственно повышенное кол-во частиц. А. Равикович

9355 П. Облагораживание бензина. Фенске, Джонс (Upgrading of naphthas. Fenske Merrell R., Jones Jennings H.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2725344, 29.11.55

При переработке бензиновой фракции (с пределами кипения 70—110°), содержащей нормальные парафины (и их монометилзамещ.) и нафтены, для получения в качестве основного продукта олефинов и эпоксидов, с тем же числом атомов C в молекуле, путем некаталитич. окисления, в поток углеводородов, пропускаемый в паровой фазе через зону конверсии при давл. 0—7 *ати* и т-ре 275—480°, вводят O_2 в ряд последовательно расположенных точек так, чтобы мол. отношение его к углеводородам в любой точке не превышало 0,5 : 0,4 и т-ра в зоне была $\leqslant$ 450°. Общее кол-во O_2, добавляемого и реагирующего с углеводородами, 0,3—1,5 молей, продолжительность контакта 1—5 сек., за которую успевает прореагировать 25—70 вес.% сырья. Зона конверсии охлаждается при достаточно высокой скорости теплопередачи для поддержания т-ры в требуемых пределах. Продукты, выходящие из зоны конверсии, конденсируются; жидкий конденсат разделяется на водн. и органич. фазы; последняя содержит в основном непревращенные углеводороды сырья и растворенные в них олефины и эпоксиды с тем же числом атомов C в молекуле, что и исходное сырье, и некоторое кол-во карбонильных соединений, которые гидрируются при 100—160° над Cu — Cr-катализатором до карбонильного числа продукта < 1. Процесс ведется так, что в основном окисляются нормальные парафины, а изопарафины реагируют незначительно. Степень превращения сырья составляет 25—70 вес.%, а выход 75—95% на сырье, в том числе неконденсируемые газы 5—12%, водн. слой 3—8%. В углеводородном слое содержится (вес.%) олефинов C_4-C_5 12—16, карбонильных соединений 5—9, эпоксидов (2,5-диметилтетрагидрофуран и т. п.) 13—20, непревращенное сырье 60—65. В водн. слое содержится 10—15% формальдегида. После гидроочистки углеводородная часть продукта имеет октановое число 80—85 без ТЭС. В. Щекин

9356 П. Способ дегидрирования и крекинга алифатических и циклопарафиновых углеводородов в газовой фазе (Procédé de déshydrogénation et de cracking des hydrocarbures aliphatique et cyclo aliphatiques en phase gazeuse) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maastschapp ij]. Франц. пат. 1110972, 20.02.56

Способ дегидрирования и крекинга указанных углеводородов (напр., пропана, пропилена, гексана, гексилена, твердого парафина) при помощи O_2 или газа, содержащего O_2, характеризуется следующими особенностями, выполняющимися совместно или раздельно: а) р-ция идет в реакционной смеси (РС), поддерживаемой практически в гомог. состоянии вследствие турбулентного движения, создаваемого вводимым газом до вступления его в р-цию. Условия в реакторе (Р) создаются таковыми, чтобы р-ция была невозможной до смешения введенного газа с РС. Часть РС, соответствующая кол-ву вводимого газа, непрерывно выводится из Р; б) в РС р-ция прекращается немедленно после вывода РС из Р; в) турбулентность в Р создается импульсным вводом компонентов; г) стенки Р образуют аэродинамич. линии и не имеют углов, напр. Р может иметь форму сферы, эллипсоида или цилиндра со сферич. днищами; д) наибольшее измерение Р не превосходит его утроенного наименьшего измерения. Пример. Подвергают р-ции пропан (I) и воздух (II) при 500° в сферич. Р диам. 6 *см*. 55,5 *л/час* (объемы измерены при 20°). I вводятся через сопло диам. 1 *мм* в радиальном направлении Р, 27,5 *л/час* II поступает через сопло диам. 0,5 *мм* тангенциально к большой окружности Р, плоскость которой перпендикулярна к направлению ввода I. Выход РС находится на той же окружности на расстоянии 270° от ввода II и по направлению ввода II. Получено (в об.% от взятого I): I 77, C_3H_6 7,2, расщепление I в более низкомолекулярные углеводороды 7,9, превращение в C_4H_{10} и бутены 2,0, превращение в CO и CO_2 0,9, превращение в кокс, O_2 и H_2 5,0. А. Равикович

9357 П. Совместный реформинг прямогонных и крекинг-бензинов с целью получения высокооктановых топлив. Хензель, Грот (Reforming of both straight run and cracked gasolines to provide high octane fuels. Haensel Vladimir, Grote Henry W.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2740751, 3.04.56

Для получения высокооктанового моторного и авиационного топлива предложен процесс совместного реформинга прямогонного (ПБ) и крекинг-бензинов (КБ). Сырье предварительно разделяют на фракции: низкокипящую (I), среднекипящую (II) и высококипящую (III) (для ПБ I 46°—104°; II 104°—132°; III 132°—204°; для КБ I 46°—104°; II 104°—149°; III 149°—204°). I ПБ вместе с II КБ подвергают реформингу в первой зоне р-ции (ЗР) (т-ра 482°, давл. 28 *ати*). II ПБ подвергают обработке во 2-й ЗР (т-ре 482°, давл. 35 *ати*). III ПБ подвергают реформингу в 3-й ЗР (т-ра 482°, давл. > 35 *ати*). Отсюда поток реформата в смеси с I КБ без подогрева направляют в зону гидрогенизации (ЗГ) (т-ра 371°, давл. 35 *ати*). Во всех трех ЗР и в ЗГ р-ции идут под давлением H_2, причем H_2-содержащие газы отделяют от жидких продуктов после 1-й и 2-й ЗР, а также после ЗГ и возвращают в цикл. В ЗГ происходит насыщение олефиновых углеводородов. Продукты, полученные из ЗГ 1-й и 2-й ЗР, а также исходный КБ и ПБ подвергают депентанизации. Из фракции C_5 выделяют *изо*-C_5, а *н*-C_5 может быть подвергнут изомеризации в одной из ЗР. *изо*-C_5 служат добавкой к авиационному топливу. Реформаты из ЗГ, 1-й и 2-й ЗР разделяют на I и III (из 1-й ЗР на I 46°—104° и III 104° и выше; из 2-й ЗР на I 46°—132° и III 132° и выше; из ЗГ на I 46°—113° и III 113°—204°). Моторный бензин получают смешением неочищ. III КБ, I реформата из 1-й и 2-й ЗР и III реформата из ЗГ. Авиационный бензин получают смешением I реформата из ЗГ и III реформата из 1-й и 2-й ЗР. Молярное отношение H_2 : сырье равно 1—12 (лучше > 2). Объемная скорость 0,5—20 (лучше 2—4) в ЗР и > 4 (лучше 4—10) в ЗГ. Катализатор во всех ЗР, а также в ЗГ может быть Pt, Pt-Al, Pt-Al-галогеновый комбинированный; в ЗГ Co-Mo. Кол-во Pt на катализаторе 0,05—1,5 вес.%, считая на сухое основание. Конц-ия ионов галоида 0,1—8 вес.%. Cl^- 0,2—8 вес.%, а F^- 0,1—3 вес.%. Возможна комбинация F-Cl-ионов. Ю. Коган

9358 П. Способ и установка для алкилирования. Фрицше (Verfahren und Anlage zum Alkylieren. Fritzsche Edwin). Пат. ГДР 12288, 26.10.56

Для экономии H_2SO_4 и повышения выхода алкилата 96%-ную H_2SO_4 вводят только в 1-й реактор (Р), откуда H_2SO_4 через 1-й отстойник поступает во 2-й Р и т. д., а из последнего отстойника, напр. 5-го, спускают отработанную к-ту. Все Р посредством штуцеров для ввода H_2SO_4 и все отстойники посредством штуцеров для выпуска H_2SO_4 связаны между собой трубопроводами. Пример. Взято: (т) 10 изобутана, 2 бутилена, 1 H_2SO_4 (96%-ной); получено: 3,5 алкилбензина, 7,6 непрореагировавшего изобутана, 1,1 отработанной H_2SO_4 (90%-ной). А. Равикович

9359 П. Удаление диолефинов из нефтяных фракций путем образования содимеров с циклическими диолефинами и последующей дистилляции. Сейфрид

(Removing diolefins from petroleum fractions by forming codimers with cyclic diolefins and distilling. Seyfried Wilson D.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2752406, 26.06.56

При удалении диолефинов из углеводородной фракции (УФ) или бензиновой фракции, выкипающей в интервале 26—160° и содержащей конъюгированные ациклич. диолефины (АД), напр. изопрен (I), к этой фракции прибавляют конъюгированный циклич. диолефин (ЦД), имеющий 5 атомов С, напр. циклопентадиен (II), в кол-ве достаточном, чтобы обеспечить соотношение ЦД/АД от 01 : 1 до 1 : 1 при взаимодействии ЦД с АД. УФ, в которую прибавлен ЦД, нагревают до 176—232° в течение 10—120 мин., чтобы диолефины полностью прореагировали и образовался содимер этих диолефинов. При последующей дистилляции получают УФ, практически не содержащую диолефинов. Если соотношение ЦД/АД от 0,1 : 1 до 1 : 1 при взаимодействии I и II, то он может быть подвергнут деполимеризации, для получения вторичного продукта, содержащего I и II. М. Павловский

9360 П. Усовершенствование процесса конверсии углеводородов. Кит (Mejoras a un procedimiento de conversión de hidrocarburos. Keith Percival Cleveland) [Hydrocarbon Research, Inc.]. Мекс. пат. 55209, 14.03.55

При конверсии углеводородов их пропускают через слой твердых частиц, на поверхности которых отлагается при этом углеродистый материал, удаляемый затем регенерирующим газом. Контактную массу (КМ) поддерживают в сообщающихся зоне превращения и зоне регенерации при давл. ~ 10—56 *кг/см²*. КМ в зоне регенерации по частям подвергают действию регенерирующего газа, состоящего главным образом из смеси водяного пара и O_2 (чистотой ⩾ 90 объемн.%) в молярном отношении 1,5—5 : 1, для выжига углеродистого материала при 871—1371° и превращения в газ, содержащий значительные кол-ва H_2 и СО. Этот газ одновременно с указанными углеводородами непрерывно пропускают через зону превращения при 454—594° и парц. давл. H_2 ~ 2,5—24 *кг/см²*. Продукты конверсии извлекают из зоны превращения; первую порцию КМ регенерируют, а вторую часть, регенерированную ранее, контактируют со смесью углеводородов и газов регенерации. В. Щекин

9361 П. Регулирование выхода продуктов реформинга в зависимости от качества сырья. Гернси («K» factor control of reformate yield. Guernsey Edwin O.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2743214, 24.04.56

Установлено, что при реформинге нефтяных фракций оптимальный выход продукта с требуемым октановым числом может быть получен регулированием кол-ва водяного пара, вводимого в зону р-ции, в зависимости от фактора «*K*», характеризующего сырье: $K = T^{1/3}/d$, где T — средняя т-ра кипения сырья в ° R, d — уд. вес. при 60° F. При K = 11,55—11,70 кол-во воды g = 0,5 объемн.% от объема углеводородов (сырье + рециркулирующий газ); при $K < 11{,}55$ g = 0,6—0,9%, при $K > 11{,}70$ $g < 0{,}065$%. При реформинге с применением движущегося гранулированного катализатора, проходящего сверху вниз две зоны р-ции, предлагается подача двух видов сырья в каждую зону. Сырье с $K < 11{,}55$ подается в первую (верхнюю) зону, где содержание воды в парах 0,6—0,9 объемн.%. Сырье с $K > 11{,}55$ подается во вторую зону, где содержание воды в парах < 0,6 объемн.%. При этом октановое число продуктов реформинга обеих зон одинаково. Циркулирующий газ-теплоноситель подается в каждую зону р-ции. Катализатор реформинга содержит ⩾ 70 мол.% Al_2O_3 и 18—30 мол. % Cr_2O_3. Содержание воды в катализаторе 1,0—2,0 вес.%. С. Розеноер

9362 П. Каталитический реформинг. Хейнеман (Reforming catalyst and process. Heinemann Heinz) [Houdry Process Corp.]. Пат. США 2751333, 19.06.56

Для получения катализатора (К) конверсии углеводородов активированный Al_2O_3 обрабатывают водн. р-ром карбоновой к-ты (напр., уксусной, конц-ией 5—15%), промывают водой, затем пропитывают борной к-той, так чтобы содержание В составило 0,1—5%, и высушивают, после чего вводят небольшое кол-во (0,05—2%) благородного металла из группы Pt или Pd. К не должен содержать ионов щел. металла. Для повышения качества бензиновых и лигроиновых фракций сырье контактируют с указанным К в присутствии избытка H_2 при 454—537° и давл. 7—35 *ат*. В этих условиях происходит дегидроизомеризация алкилциклопентанов в ароматич. углеводороды и превращение *н*-гептана и его высших гомологов в соответствующие изомеры. И. Руденская

9363 П. Газификация жидких углеводородов, в частности нефтяных остатков (Gasification of liquid hydrocarbons, particularly of residual) [Ruhrchemie A.-G.]. Англ. пат. 734222, 27.07.55

Способ газификации жидких углеводородов, напр. нефтяных остатков, O_2-содержащим газом в смеси с паром и CO_2 или без них. Жидкое сырье в распыленном виде вводится в 2 или лучше 4 направлениях в центральную часть реакционной зоны газогенератора; к этим зонам примыкают слои огнеупорного материала (СОМ), причем коммуникации позволяют попеременно пропускать через последние потоки газифицирующего агента и получаемого газа. Сажа, отлагающаяся в СОМ при цикле пропускания газа в последующем цикле, газифицируется. Частицы огнеупорного материала могут иметь такие размеры, что восходящий поток газифицирующего агента приводит их в псевдоожиженное состояние. Для улавливания остатков сажи и газа вне газогенератора могут быть установлены циклоны и уловленная сажа возвращена в газогенератор. Для фильтрации газа и улавливания сажи СОМ могут располагаться на слое пористого материала или иметь пористые перегородки. В. Кельцев

9364 П. Непрерывный процесс коксования. Шатт (Continuous coking process. Schutte August H.) [The Lummus Co.]. Пат. США 2742410, 17.04.56

При превращении тяжелых углеводородов в сухой кокс и пары более легкокипящих углеводородов в присутствии гранулированного твердого теплоносителя (Т) нагретые гранулы Т проходят реактор (Р) сверху вниз, непрерывным сплошным потоком, а жидкое тяжелое углеводородное сырье, нагретое ниже т-ры начального коксообразования и не выше требуемой т-ры р-ции (при ~ 426°), подают в верхнюю часть Р. Образующиеся пары и неиспарившаяся часть сырья проходят Р прямоточно движению Т. Т-ра и кол-во Т обеспечивают т-ру р-ции 454—566°. Продолжительность пребывания Т в зоне р-ции (⩾5 мин.) должно обеспечить полное превращение сырья в пары более легкокипящих углеводородов и кокс, откладывающийся на частицах Т, в виде сухого осадка, без агломерации частиц. В нижней части Р имеется устройство для отбора и вывода паров. Ниже вывода паров в Р вводят пар (для отправки теплоносителя), который выводят из Р вместе с парами углеводородов, предупреждая конденсацию паров и коксование в сборном устройстве. Расстояние от ввода пара до вывода паров не должно быть больше $^1/_3$—$^1/_4$ высоты столба Т в Р. Частицы непрерывно ссыпаются из Р без перемешивания и применения механич. силы, через затвор, предупреждающий проскок углеводородных паров с Т. Вариантом процесса является применение частиц кокса

в качестве Т. Приведены схематич. чертежи аппарата, совмещающего Р и нагреватель Т, а также нижней части Р с устройствами для сбора и вывода паров, подачи пара и вывода Т. С. Розеноер

9365 П. Конверсия углеводородов. Джаниг, Бернсайд, Браун (Conversion of hydrocarbons. Jahnig Charles E., Burnside Harvey E. W., Brown James W.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2731400, 17.01.56

Предложен улучшенный способ подвода тепла при конверсии высококипящих нефтяных углеводородов в низкокипящие при обычных давлениях в условиях контактирования в зоне коксования с плотным псевдоожиженным слоем измельченного кокса (К) при 427—760° и скорости газового потока $\geqslant$3 *м/сек*. Пары низкокипящих углеводородов удаляются сверху зоны, а К — из псевдоожиженного слоя, причем отвод К осуществляется по большому числу U-образных катализаторопроводов. В нижнюю часть катализаторопроводов вводят инертный газ, определяющий скорость циркуляции К. U-образные трубки помещены в ниже расположенную зону нагрева, т-ра которой выше т-ры зоны коксования и составляет 538—815°. Зоной нагрева может служить: топочное устройство с радиантной и конвекционной секциями; кожух, заполненный огнеупорной насадкой, разогреваемой топочными газами; кожух с плотным псевдоожиженным слоем теплоносителя (Т), частицы которого выводятся из верхней части зоны нагрева, разогреваются до т-ры $\leqslant$1093° при смешении в спец. топке с горячими газами (скорость газового потока 3—18 *м/сек*), сепарируются, после чего возвращаются в зону нагрева. Предлагаемый метод позволяет проводить процесс коксования при давлении до 14 *ат*, ограничиваясь атмосферным давлением в зоне нагрева. Н. Кельцев

9366 П. Производство горючего газа. Дейвис, Станьер (Process for the production of combustible gas. Davis J. E., Stanier H.), [Gas Council]. Англ. пат. 734802, 10.08.55

Способ произ-ва горючих газов термич. разложением паров метанола (I) в CO и H_2. I испаряется в испарителе и пары проходят в газогенератор водяного газа, где в слое твердого топлива происходит разложение при т-ре $\geqslant$700°. Процесс прерывается для нагрева топлива продувкой через него воздуха. К парам I может быть добавлен водяной пар; для обогащения газа может производиться также термич. разложение нефтяных остатков. Для получения I может быть использован процесс каталитич. синтеза из смеси CO и H_2, получаемой газификацией твердого топлива. Приведена схема установки. В. Кельцев

9367 П. Приготовление масляных растворов основных нефтяных сульфонатов щелочно-земельных металлов. Андерсон, Уоррен, Бартоломью (Preparation of oil solutions of basic alkaline earth metal petroleum sulfonates. Anderson Henry Wayne, Warren Grant Edward, Bartholomew Richard Neil) [Shell Development Co.]. Пат. США 2738326, 13.03.56

Для приготовления масляных р-ров нефтяных сульфонатов (НС) непрерывно контактируют при повышении т-ры от 18° до ~77° (предпочтительно 43—54) р-р 20—50 лучше 30—40 вес. % маслорастворимого НС щел. металла, напр. Na в кислородсодержащей органич. жидкости парафинового основания, содержащей 4—6 атомов С, напр. третичного бутилового спирта (I) с водорастворимой неорганич. солью (ВНС), напр. $CaCl_2$, в кол-ве, обеспечивающем превращение основной части сульфонатов щел. металла в нейтр. НС, и достаточным кол-вом воды (10—40 вес.% водн. р-ра, содержащего ~1,5—2 мол. эквивалента $CaCl_2$ на 1 *экв* Na-сульфоната) для образования двух фаз: водн. и масляной, представляющей собой р-р нейтр. НС в I. Эти фазы разделяют, добавляют к р-ру I существенное кол-во ВНС (0,75—1,5 мол. эквивалента $Ca(OH)_2$ на 1 *экв*. Na-сульфоната) и воды в кол-ве, обеспечивающем присутствие ее в смеси, после удаления I (4—8 вес. %), непрерывно удаляют I, затем обезвоживают смесь до образования масляного р-ра НС и фильтруют для удаления твердых взвешенных частиц. Лучшими органич. р-рителями, помимо I, являются третичный амиловый спирт и метилэтилкетон, которые, кроме снижения вязкости, предотвращают образование стабильных эмульсий. Необходимо до обезвоживания и фильтрации, предпочтительно до удаления I, разбавлять нейтр. р-р НС маловязким очищ. смазочным маслом, дающим продукт с содержанием сульфатной золы 9—11 вес. %. Наиболее пригодно для произ-ва НС дистиллатное масло из нефтей нафтенового основания, очищенное фурфуролом или SO_2, напр. со следующей характеристикой: кинематич. вязкость 86,6—195 *сст* при 37,8°; индекс вязкости 30—60; уд. в. 0,9340—0,8762; $n^{20}D$ 1,47—1,52; т-ра вспышки в открытом приборе 177—232°. Р. Ошер

9368 П. Способ селективной адсорбции неполярного органического соединения из смеси неполярных органических соединений. Хершлер (Verfahren zur selektiven Adsorption einer nichtpolaren organischen Verbindung aus einem Gemisch nichtpolarer organischer Verbindungen. Hirschler Alfred E.) [Sun Oil Co.]. Пат. ФРГ 944548, 21.06.56

Предлагается способ селективной адсорбции неполярного органич. соединения из смеси неполярных органич. соединений, напр. из углеводородов, с помощью силикагеля, обработанного силаном общей ф-лы $R_k H_m SiX_n$, где R — алкильный, циклоалкильный, арильный, алкокси-, циклоалкокси- или арилалкоксирадикал, содержащий минимум три атома С; X — галоид или аминогруппа; *k* и *n* — целые числа от 1 до 3; *m* — целое число от 0 до 2, причем $k + n + m = 4$, а само соединение растворяется при комнатной т-ре в C_5H_{12} в кол-ве минимум 1 вес.%. Силикагель может быть также обработан диаминосиланом с 2R-группами из алкоксирадикалов, имеющих от 4 до 18 атомов С, напр. бутокси — октадецил — оксидиаминосилан (I), или R — трихлорсилан, где R — алкильная группа с 5—8 атомами С, напр. амилтрихлорсилан или октилтрихлорсилан. Пример. Силикагель в течение 1 часа смешивается с р-ром, содержащим 0,5 вес.% технич. препарата силана, состоящего в основном из I, растворенного в C_5H_{12}. Применяется избыток р-ра. По отгонке C_5H_{12} гель высушивается в течение 1,5 час. нагревается до 120° и при комнатной т-ре промывается C_6H_6 и C_5H_{12} до удаления избыточного силана. После этого сушится при нагревании до 210° при пропускании N_2. Обработка позволяет удлинить продолжительность работы адсорбента. Б. Энглин

9369 П. Разделение CO_2 — углеводородных смесей. Хейверфилд (Separation CO_2 — petroleum mixtures. Haverfield Fern B.) [Continental Oil Co.]. Пат. США 2729291, 3.01.56

Процесс извлечения жидких в нормальных условиях углеводородов (У) из потока смесей, выделяющихся из скважин при вторичной добыче нефти путем закачки в пласт CO_2, состоящих из большей части CO_2 и меньшей — нефтяных У (по крайней мере часть выходящего из скважины потока находится в жидкой фазе) осуществляют изменением фазового равновесия в первую очередь за счет подвода тепла (или подводом тепла и снижением давления) так, чтобы значительное кол-во CO_2 испарялось, а основную часть жидкой фазы составляли У, содержащие <40 объемн. % растворенного CO_2. Жидкую фазу сепарируют и после снижения

давления CO_2 испаряется. Отсепарированную газообразную CO_2 компримируют, охлаждают в теплообменниках выходящим из скважины потоком и возвращают в пласт. Рекомендуется испарение CO_2 производить повышением т-ры выходящего из скважины потока до 30—55° и снижением давления до 50—85 *ат*.

Н. Кельцев

9370 П. **Процесс отделения комплекса с карбамидом.** Келли (Urea adduct separation process. Kelley Carl S.) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2739144, 20.03.56

При разделении смеси (С) органич. соединений, из которых только часть реагирует с амидом (А) (мочевиной или тиомочевиной), образуя твердые комплексы (К), С контактируют при перемешивании с конц. р-ром А в условиях образования К (16—27°, продолжительность 1—60 мин.), причем берется избыток р-ра А, достаточный для получения реакционной смеси в виде суспензии К в жидкости. Смесь подают в 1-ю зону разделения (1—ЗР) (фильтр-пресс), где К задерживается, а жидкая часть смеси проходит во 2-ю зону разделения (отстойник), где разделяется на непрореагировавшие органич. соединения и отработанный р-р А. К в 1 ЗР промывают (при т-ре ниже т-ры разложения К) р-рителем, не реагирующим с А и не растворяющим его, напр. *н*-пентаном, промытый К разлагают с другой частью того же р-рителя при т-ре выше т-ры разложения К, напр. 49—138°, выделившуюся часть в смеси с р-рителем выводят из 1 ЗР и р-ритель удаляют отгонкой. Оставшийся в 1 ЗР А вымывают отработанным р-ром А, нагретым предварительно выше т-ры р-ции, при этом повышается конц-ия р-ра А и его вновь применяют для получения К. А. Равикович

9371 П. **Гипохлоритная и щелочная очистка бензина.** Нобел, Бест (Hypochlorite and caustic oil treating process. Nobel Jacobus Wilhelmus Le, Beest Adolf Christiaan van [Shell Development Co.]. Пат. США 2766182, 09.10.56

Способ получения бензина (Б), выдерживающего докторскую пробу и имеющего кислотное число (КЧ) $\leqslant$0,01 *мг* КОН на 1 *г* Б, состоит из следующих последовательных операций: (1) из сырого Б удаляют фракции с т. кип. <25°; (2) Б разделяют на больший поток (БП) и меньший поток (МП), причем МП составляет 10—60% от БП; (3) БП обрабатывают водн. щел. гипохлоритным р-ром, содержащим 0,3—1% NaOCl и 2—10% NaOH в кол-ве в 5—15 раз большем, чем требуется теоретически для перевода присутствующих в БП меркаптанов в дисульфиды; (4) БП, содержащий образовавшиеся при обработке Cl-соединения, отделяют от водн. р-ра; (5) затем БП смешивается с МП и смесь контактируют с водн. р-ром гидроокиси щел. металла, напр. 10—30%-ным NaOH; (6) очищ. Б отделяют от водн. р-ра. Способ основан на том, что образовавшиеся при гипохлоритной очистке в Б коррозийные Cl-соединения, в особенности сульфохлориды, медленно удаляются при обработке р-ром щелочи, но легко реагируют с меркаптидами щел. металла (которые образуются при взаимодействии меркаптанов, оставшихся в МП, и водн. щелочи) с образованием некоррозийных соединений, в том числе дисульфидов. Во избежание плохого запаха диметилдисульфида, из Б удаляются фракции с т. кип. <25°, которые могут содержать CH_3SH. Пример. 1 объем прямогонного иракского Б, содержащего 0,0224% меркаптанной S, обработан 0,35 объемами водн. р-ра, содержащего 0,5% NaOCl и 4% NaOH, в течение 10 мин. при 20°. Кол-во указанного р-ра было в 10 раз больше теоретич. Полученный Б с КЧ 0,10 смешивали в турбомиксере с 60 об.% прямогонного кувейтского Б, содержащего 0,0133% меркаптанной S и 10 об.% водн. р-ра NaOH (10%-ного), 6 мин. при 20°. Очищ. Б имел КЧ <0,001, меркаптанную S 0,0005% и выдерживал докторскую пробу. Для определения коррозийной агрессивности 1 *л* Б и 10 *мл* дистил. воды взбалтывали в склянке 1 мин. и после отстоя в слое Б подвешивали Fe-пластинку. Склянка была закрыта и выдерживалась 10 дней при 38°, после чего ржавчину с Fe-пластинки удаляли электролитически. Потеря веса Fe-пластинки 25 *см*² составляла для Б, обработанного только гипохлоритом, 90 *мг*, а обработанного также меркаптидами 26 *мг*. А. Равикович

9372 П. **Способ очистки масел селективным растворителем.** Гросс (Method of refining oil with a selective solvent. Gross Howard H.) [Texaco Development Corp.]. Пат. США 2742400, 17.04.56

В экстракционной зоне (ЭЗ) (вертикальной колонне) масло, содержащее ароматич. и неароматич. углеводороды, контактируется с фурфуролом (Ф), в результате чего получается рафинатный слой (верхний) и экстракт (нижний слой). Рафинатный слой поступает в 1-ю фракционную зону (1ФЗ), где от него отгоняется азеотропная смесь (А) Ф-вода-углеводороды, а рафинат-масло, освобожденное от Ф, выводится. Экстракт поступает во 2-ю фракционную зону (2ФЗ), где от него отгоняется А, а экстракт-масло, освобожденное от Ф, выводится. А из обеих зон после конденсации поступает в отстойник, где при 24—52° разделяется на три слоя: верхний (ВС) — богатый маслом, средний — богатый водой и нижний (НС) — богатый Ф, насыщенным водой (до ~5% воды). Часть НС рециркулирует в ЭЗ для экстракции масла и часть в 1ФЗ и 2ФЗ (на орошение). Кроме воды, содержащейся в НС, дополнительно воды в ЭЗ, 1ФЗ и 2ФЗ не вводится, исключая начальный период процесса. Т-ра в экстракционной колонне: вверху 49—60°, внизу 29—38°. Т-ра внизу 1ФЗ и 2ФЗ ~288°. Часть ВС может рециркулировать в ЭЗ и (или) 1ФЗ и (или) 2ФЗ, а остаток ВС может поступать в промывную зону для отмывки из него Ф.

А. Равикович

9373 П. **Способ активации неактивной сажи.** Малый (Způsob aktivováni neaktivních sazi. Malý Jaroslav). Чешск. пат. 83690, 3.06.55

Способ активации неактивной сажи с помощью окислительных газов при т-рах 400—800°, отличающийся тем, что регулируемое кол-во исходной сажи распыляется газовым потоком и подвергается воздействию сухого воздуха с добавленным к нему до 40% CO_2 при т-ре 600—750°. Пример. При т-ре 620°, расходах воздуха 12 и CO_2 3,6 *л*, времени процесса 60 мин. и кол-ве сгоревшей сажи 28,4 вес.% степень активации сажи достигает 91%. Е. Робинович

9374 П. **Смазочные композиции на основе минеральных масел.** Барнум, Баллард (Schmierölmischungen, insbesondere auf Mineralölbasis. Barnum Emmett Raymond, Ballard Seaver Ames) [N. V. Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Пат. ФРГ 947416, 16.08.56

Предлагаемые смазочные композиции содержат (в вес.%) 0,05—10, предпочтительно 0,2—1,5, считая на всю смесь, растворимой в масле основной соли сульфокислоты с общей ф-лой $(R_3C)_n Ar(OH)_m \cdot SO_3H$, где Ar — это одно- или многоядерная ароматич. группа, которая частично может быть гидрирована и алкилирована, если только в алкилгруппе не содержится третичного атома C; R — одинаковые или различные алкильные группы, не содержащие третичных атомов C, n — целое число, равное 1—4, m равно 0, 1, 2 или 3, при этом сумма $m + n$ не более валентности в группе Ar. Группы R_3C могут быть, напр., производными изобутилена (I) или его полимеризатов; ароматич. остаток Ar сульфосоли может быть получен из нефтяной керосиновой фракции экстрагированием р-рителем. Приме-

ром сульфосоли может быть основная Ca-соль тетра-третично-бутилнафталинсульфоната (II) или Ca-диоктилфенолсульфоната, в котором октилгруппы получены из диизобутилена, вместо Ca могут быть взяты соли Mg, Ba, Sr. Получение II: к смеси 444 *г* бутилированного нафталина (III), полученного алкилированием III диизобутиленом или I в присутствии $AlCl_3$ или H_2SO_4, 300 *г* CCl_4 и 1500 *мл* жидкого SO_2, охлажденной тверд. CO_2, приливают р-р 120 *г* (1,5 моля) SO_3 (стабилизированной 1% B_2O_3) в 500 *мл* жидк. SO_2. Смесь выдерживают 2 часа при —8°, доводят т-ру до 20°, добавляют 500 *мл* воды, нагревают до кипения, экстрагируют продукт бензолом и затем нейтрализуют конц. р-ром NaOH и обрабатывают $CaCl_2$ и CaO. Г. М.

9375 П. Смазочные составы (Lubricating composition) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 727667, 6.04.55

Смазочный состав содержит в основном керосин с пределами кипения 150—300°, 5—15% хлорированного углеводорода (У), 0,01—5% синтетич. полного или неполного сложного эфира многоатомного спирта и 1—15% присадки, улучшающей маслянистость. Последняя представляет собой животный или растительный невысыхающий жир: свиное топленое сало, сурепное масло или бараний жир, изопропилолеат или трикрезилфосфат. В качестве У используются хлорированные терпены (дипентен), керосин, ароматич. У и парафин. Из сложных эфиров указываются сложные эфиры этиленгликоля, полиэтиленгликоля или глицерина с олеиновой, рицинолевой или нафтеновой к-тами; моно- или диолеат пентаэритрита или сорбита и диэфир полиэтиленгликоля и тримера рицинолевой к-ты. К смазочным составам могут добавляться антипенные агенты, напр. силиконовые масла, и антиокислители — алкилированные фенолы, напр. 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенол. В спецификации упоминается о сложных эфирах многоатомных спиртов — присадках, улучшающих маслянистость. Г. Марголина

9376 П. Метод получения высококачественных парафиновых масел. Хёфлинг, Линке, Энгельхард (Verfahren zur Herstellung hochwertiger Paraffinöle. Höfling Wilhelm, Linke Alfred, Engelhard Herbert). Пат. ГДР 11623, 11.05.56

Метод получения парафиновых масел для фармацевтич., медицинской, косметич. и пищевой пром-сти из низкокачеств. материалов, получаемых из буроугольной смолы и низкосортных нефтей, состоит в том, что исходный материал подвергается гидрированию с целью стабилизации и очистки в присутствии нерасщепляющих или малорасщепляющих катализаторов; продукт обрабатывается серной к-той и олеумом до требуемой степени чистоты. Пример 1. В реактор высокого давления с загрузкой 45 *л* W-Ni-сульфидного катализатора пропускают при 345—350° и давл. 200 *ати* фракцию минер. масла, выделенную из буроугольной смолы, со скоростью 45 *л/час* и H_2 со скоростью 30 *м³/час*. Характеристика исходного масла: уд. вес 0,900; вязкость 49 *сст* при 50°, начало кип. >360°, т. заст. —10°, содержание S 0,2 и N 0,3%. Гидрированное масло в кол-ве 720 *л* перемешивали в железном аппарате с мешалкой с 560 *л* 95%-ной H_2SO_4 в течение 2 час. при 85—90°. После отделения кислого гудрона масло очищали вторично 420 *л* отработанной H_2SO_4 и в третий раз — 280 *л* 95%-ной H_2SO_4 в тех же условиях. Отделенное от к-ты масло нейтрализовали $CaCO_3$ и перегоняли при 1—2 *мм*. Дистиллат в кол-ве 1000 *л* обрабатывали троекратно [illegible] 150 *л* 15—20%-ного олеума, нейтрализовали $CaCO_3$ и обесцвечивали отбеливающей глиной. После фильтрования получено фармацевтич. парафиновое масло, выход 52%. Пример 2. Фракцию нефти с уд. в. 0,909, вязкостью 45 *сст* при 50°, начало кип. >360°, т. заст. —18°, содержанием S 0,01 и N 0,09% гидрировали при 365—370° в условиях, указанных выше. Через 45 *л* контакта пропускали 30 *л* масла в час. Очистка гидрированного масла серной к-той и олеумом проводилась так же, как в примере 1. Получено высококачеств. медицинское парафиновое масло, выход 48%. Г. Марголина

9377 П. Антиокислители, содержащие фосфор и серу. Отто (Phosphorus and sulfur containing antioxidant. Otto Ferdinand P.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.] Пат. США 2733207, 31.01.56

Предложены антиокислители (А), улучшающие коррозионную и окислительную стабильность минер. масел, к которым А добавлены в кол-ве 0,05—10, предпочтительно 0,5—4 вес.%. А представляют собой продукт р-ции алкилтиоцианата RSNC с 21—34 атомами C в алкилрадикале (напр., тиоцианат, в котором R — радикал твердого парафинового углеводорода с прямой или разветвленной цепью) с P_2S_5; продукт р-ции алкилсульфида RSSR с 21—34 атомами C в алкилрадикале (напр., дисульфид, в котором R — радикал твердого парафинового углеводорода с прямой или разветвленной цепью) с P_2S_5; соль щел.-зем. металла (напр., Ba) и вышеупомянутого продукта р-ции алкилдисульфида с P_2S_5. В качестве таких реагентов применяются: додецилцианат, изододецилдисульфид, тетрадецилтиоцианат, гептадецилдисульфид, октадецилдисульфид эйкозилтиоцианат, генэйкозилтиоцианат, декозилдисульфид, 2-метилтрикозилтиоцианат, изогексакозилдисульфид, тетраконтилтиоцианат, парафиндисульфид, парафинтиоцианат, озокеритдисульфид, церезинпарафинтиоцианат, твердый парафиндисульфид, твердый парафинтиоцианат. Пример 1. Смесь из 100 *г* парафинтиоцианата и 15 *г* P_2S_2 нагревается при перемешивании при ~100° в течение 3 час. и фильтруется через глину. Коричневый парафинистый фильтрат содержит в вес. % 14,6 S, 2,4 N и 4,04 P, кислотное число 93. Г. Марголина

9378 П. Консистентная смазка. Фрейзер (Schmierfett. Fraser Harold Milton) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maat — Schappij]. Пат. ФРГ 947728, 23.08.56

Для получения стабильной консистентной смазки на основе смазочного масла и щел. мыла высшей жирной к-ты в смазку добавляют 0,1—5 вес. % смешанного мыла и (или) смесь мыл многовалентного металла (в том числе Ca, Al), высшей жирной оксикислоты (в том числе 12-оксистеариновой) и нафтеновой к-ты. Пример. Смешивают (вес. ч.) 9,84 сала, 29,48 минер. масла с вязкостью 162 *сст* при 37,8° и 1,58 LiOH, растворенного в небольшом кол-ве воды. При 165° смесь омыляется и обезвоживается; добавляют 59,1 ч. того же масла, нагревают до 205° и гомог. плав охлаждают до 95° при перемешивании и циркуляции через фильтр. В конце омыления при 165° вводятся присадки, без которых смазка имеет т. капл. 185° и стабильность 23 часа по методу «Шелл-ролл». Добавка 0,65% присадок: Ca-нафтената (из нафтеновых к-т с мол. в. 250) и Al-12-оксистеарата повышает стабильность до 210 час., не снижая т-ры каплепадения. Добавление только одной из указанных присадок снижает т-ру каплепадения и в значительно меньшей степени повышает стабильность. А. Равикович

9379 П. Смазка набивки регенератора тепла. Зеннер, Хаувенер (Lubrication of heat regenerator packing material. Zenner George H., Houvener Russell W.) [Union Carbide Canada Ltd]. Канад. пат. 512796, 10.05.55

Регенератор содержит набивку, состоящую из таблеток диам. 0,5—1,6 *см* (или до 1,3 *см*). Эти таблетки состоят из металла в виде алюминиевых или железных зерен. Такие таблетки имеют тенденцию истираться и превращаться в порошок при воздействии быстро по-

вторяемых изменений жидких потоков, протекающих через регенератор. Таблетки покрывают смазкой: графитом или MoS_2. Для осуществления теплопередачи между протекающими попеременно через регенератор компримированной газовой смесью (которая должна быть охлаждена) и холодным продуктом сепарации применяется низкотемпературный регенератор. Таблетки набивки такого регенератора также покрывают графитом и (или) MoS_2. М. Павловский

9380 П. **Стабильные консистентные смазки, содержащие синтетические загустители. Франк** (Stable greases containing synthetic gelling agents. Frank Frederick C.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2737494, 06.03.56

Консистентные смазки, стабильные при 0—160°, с т. капл. 204° и выше, состоящие из маслянистой основы (напр., из минер. масла), загущенной металлич. солями неполных эфиров или имидов кислых сополимеров α,β-ненасыщ. поликарбоновых к-т или их ангидридов и низкомолекулярных соединений с концевой винильной группой, и содержащие стабилизатор, предотвращающий затвердевание смазки — 1—10% полимерных в-в с мол. в. 10 000—100 000. Как загустители применяются металлич. соли I или III группы периодической системы (напр., Li или Ca) кислого продукта взаимодействия алифатич. одноатомного спирта $> C_7$ (напр., смеси спирта C_{10-18} с доденканолом и октаденканолом) или алифатич. амина $> C_7$ с кислым сополимером мол. в. >1000 α,β-ненасыщ. поликарбоновой к-ты (напр., ангидрида малеиновой к-ты) и низкомолекулярного органич. соединения $> C_{10}$ с концевой винильной группой (напр., стирола), в котором 50—80% COOH-групп сополимера прореагировало со спиртом или амином. Кроме того, могут быть введены соли (напр., Li или Ca) жирной к-ты C_{10-22} (напр., 12-оксистеариновой к-ты) и жирной к-ты $< C_6$. Как стабилизаторы применяются полиолефины (напр., полиизобутилен с мол. в. $\sim$100 000), полиэфиры (напр., полиметилметакрилат с мол. в. 100 000), этерифицированные сополимеры α,β-ненасыщ. дикарбоновых к-т и винилацетата, алкилполистиролы с мол. в. $\sim$100 000, этерифицированный сополимер винилового эфира и ангидрида α,β-ненасыщ. дикарбоновой к-ты, ангидрид β-ненасыщ. дикарбоновой к-ты, этерифицированный сополимер алкилэфира и ангидрида α,β-ненасыщ. карбоновой к-ты, эфир сополимера продукта взаимодействия тиофена с малеиновым ангидридом и стирола. Пример. 73,5 вес. ч. стирола и 49 вес. ч. малеинового ангидрида растворяют в 1000 вес. ч. толуола, нагревают до 65° и добавляют 1,23 вес. ч. перекиси бензоила. Продолжая нагрев, т-ру повышают до 93° и с началом р-ции (помутнение р-ра) кипятят с обратным холодильником при 104° в течение 1 часа. Полученный сополимер стирола и малеинового ангидрида частично этерифицируют 93,6 вес. ч. «Лоролл 5» (спиртовая смесь, 2,8% *н*-деканола, 61,0% *н*-додеканола, 21% *н*-тетрадеканола, 11% *н*-гексадеканола и 2,2% *н*-октадеканола и 9,9 вес. ч. *н*-октадеканола) в присутствии катализатора 4,54 вес. ч. *n*-толуолсульфокислоты при 149° в течение 2 час. Образуется неполный эфир с кислотным числом 121. 80 вес. ч. этого эфира, 371 вес. ч. нафтенового масла кислотной очистки вязкостью 70 *сст* при 38° и 8,7 вес. ч. $LiOH \cdot H_2O$ растворяют в 78 вес. ч. воды, смешивают в мешочном котле и нагревают 4 часа при 204°. Охлаждается до 27° при перемешивании. Смазка содержит 18% мыла. Часть смазки смешали с 10 вес. % полиизобутилена (20%-ный р-р в масле; мол. вес полимера $\sim$100 000) и достаточным кол-вом масла для доведения содержания мыла до 16%. Полученная смазка не затвердевала. Добавка полиизобутилена повысила ее т. капл. со 138 до 204°. Э. Левина

См. также: Происхождение нефти 7460, 7461. Сжигание жидких топлив 8266. Коррозия нефтезаводского оборудования 8427. Сточные воды нефтепереработки 8393, 8501. Техника безопасности в нефтеперерабатывающей пром-сти 8511, 8534

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ГИДРОЛИЗНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редактор *А. П. Хованская*

9381. **О зависимости между распределением волокон в древесине и ее физическими свойствами. Часть I, II. Вакасима** （木材の纖維配列と 物理的性質の關係. 第一報，第二報. 若島久男），金澤大學學紀工部要, Канадзава дайгаку когакубу киё. Mem. Fac. Technol. Kanazawa Univ., 1954, 1, № 3, 145—163; № 4, 12—21 (японск.; рез. англ.)

Исследовано влияние распределения волокон древесины на ее теплопроводность и набухание. Наибольшее значение теплопроводность имеет в направлении, параллельном оси волокон древесины. Миним. значение набухания наблюдается в направлении оси волокон, максим. — в радиальном направлении. Различие между набуханием в радиальном и тангентальном направлениях незначительно. Постоянные решетки древесных волокон различаются соответственно роду древесины. Дифракции A_1 и A_2 обычно совпадают, но имеются некоторые виды древесины, которые дают отчетливо различные дифракции A_1 и A_2. Обычно распределение волокон относительно оси симметрично. Распределение древесных волокон несимметрично. Ориентация волокон в радиальном направлении древесины более равномерна, чем в тангентальном направлении. Распределение волокон весенней древесины более равномерно, чем у осенней древесины. Вдоль радиуса поперечного среза распределение волокон во внешних частях равномернее, чем во внутренних. Наблюдается и обратное отношение в результате нарушения распределения волокон в период роста древесины. Г. Брахман

9382. **Отбелка древесины. Крофорд** (The bleaching of wood. Crawford I. A.), Techn. Notes. Forest. Commiss. N. S. W., 1956, 10, № 1—2, 14—18 (англ.)

Описаны методы отбелки лесоматериалов р-ром смеси NH_3 и H_2O_2, также 10%-ным р-ром $(COOH)_2$ и гипохлорита Na. Приведена таблица изменений окраски 22 видов древесины при однократной и повторной обработке указанными белящими агентами. Ю. Вендельштейн

9383. **Отходы деревообрабатывающей промышленности и их использование. Вильер** (Les déchets dans les industries du bois et leurs utilisations. Villiere A.), Usine nouvelle, 1957, Num spéc. printemps, 57, 59—61, 63—65, 67 (франц.)

Рекомендуется использование древесных отходов и неликвидной древесины для получения целлюлозы, древесно-волокнистых плит, на гидролиз, газификацию и др. Н. Р.

9384. **Исследование и расчет термолиза древесины. Тюльпанов Р. С.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 6, 13—14

Проведены опыты по термолизу древесины (25 *г*) (влажность 5—10%, частицы размером 0,6 *мм*) в токе азота во взвешенном состоянии, в толстостенной стальной реторте с электрич. нагревателем, качающейся со скоростью 400 раз в 1 мин. с амплитудой колебания до 60 *мм*. Улавливающая система состояла из ловушки, поверхностного холодильника, электрофильтра, барботажной колбы и газометра. Показано что при 200—300° основные продукты термич. разложения — CO_2, CO и H_2O, при более высокой т-ре — к-ты и смолы; при 400—600° — смола и неконденсируемые газы с относительно большим процентом углеводородов и H_2. Опре-

делены кажущиеся кинетич. константы термолиза березовой древесины по кривым суммарных выходов летучих в-в. Приведен расчет, при помощи которого возможно оценивать степень термолиза и время, необходимое для пребывания древесины в различных аппаратах высокоскоростного термолиза. А. Хованская

9385. **Фазовые равновесия жидкость — пар в системе уксусная кислота — вода при атмосферном и пониженном давлении. Чалов Н. В., Александрова О. А.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 6, 10—12

Изучены фазовые равновесия жидкость — пар в указанной системе. Получены дополнительные данные о р-рах с конц-ией $CH_3COOH < 30\%$. В результате проведенного исследования возможно правильное оформление технологич. процесса выделения CH_3COOH из гидролизатов и парагазов термич. разложения древесины. А. Х.

9386. **О равновесии жидкость — пар в системе уксусная кислота — этилацетат. Сумароков В. П., Володуцкая З. М.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 6, 12—13

Приготовлены смеси, содержащие различные кол-ва этилацетата (I) и уксусной к-ты (II) (в вес.%): 10 и 90; 25 и 75; 50 и 50; 75 и 25; 94 и 6 и приведены разгонки каждой из них (по 100 *г*) с отбором фракций в 10—11 *г* по достижении равновесия. В каждой фракции определяли содержание I и II. По весу фракции и результатам анализа находили вес остатка и содержание в нем I и II. На основании эксперим. данных получена кривая состояния равновесия жидкость — пар, которая может быть использована при проектировании эфирокислотных аппаратов. По кривой равновесия составлена таблица содержания I и II в вес. и мол. процентах в системе I—II. А. Хованская

9387. **Усовершенствование технологического процесса получения реактивной уксусной кислоты. Новиков В. В.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 6, 20—22

Описана и приведена существующая схема непрерывно действующего аппарата для получения реактивной уксусной к-ты и усовершенствованная схема. А. Х.

9388. **Микрометод для определения кислотного числа канифоли. Шишко А. М., Мурашкевич Т. В.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 6, 17—18

Через чистый сухой сосуд пропускают в течение 10—15 мин. очищ. от CO_2 воздух, затем приливают в сосуд 0,5—1,0 *мл* 0,01 н. спирт. р-ра КОН и каплю р-ра фенолфталеина. Р-р КОН титруют из пневматич. микробюретки приготовленным ранее р-ром канифоли. Воздух, свободный от CO_2, просасывают через сосуд с р-ром КОН в течение всего титрования. Результаты определений близки к вычисленным теоретически. Метод рекомендуется для в-в, дающих темно-окрашенные р-ры (канифоль, смолы, пиво, вина, экстракты). А. Хованская

9389. **Применение ингибиторов при гидролизе растительных материалов. Закощиков А. П., Чернова О. Т.**, Гидролизная лесохим. пром-сть, 1957, № 6, 5—7

Показано, что эффективность действия различных ингибиторов (И) на гидролиз одинаковая, причем, чем больше расход И, тем меньше разлагается сахара. При проведении ступенчатых варок в присутствии И установлено, что добавление И увеличивает выход редуцирующих в-в за 4 ступени от 48 до 57,7% от веса абсолютно сухой древесины. При гидролизе растительных отходов И действуют более эффективно, чем при гидролизе древесины. Колчеданные огарки, содержащие 3—5% сульфидной S, при применении их в двойном, тройном кол-ве против FeS дают такой же эффект, как FeS. А. Хованская

9390. **О кинетике гидролиза и влиянии добавки солей. Шарков В. И., Леванова В. П.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 6, 8—10

Приведены эксперим. и теоретич. данные, подтверждающие, что добавка солей фосфорной к-ты к разб. H_2SO_4 не способствует увеличению выхода сахара при гидролизе целлюлозы. А. Х.

9391. **Опыт сжигания лигнина на Онежском гидролизном заводе. Мардер М. В.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 6, 19—20

Испытана топливная смесь с различными добавками лигнина (Л) 10—60%. Сжигание Л из отвалов (при добавке его до 60%) с влажностью 58—60% при т-ре теплоносителя у шахтной мельницы ~220° в смеси с воркутинским углем исключает потребность в спец. подсушивающем устройстве. При добавке 60% Л (влажность 60%) т-ра аэросмеси у выхода из шахты достигает ~51°, а влажность ~5%. Рекомендуется сжигание Л из отвалов на всех гидролизных з-дах. А. Хованская

9392. **Устранить недостатки непрерывного метода сбраживания сульфитных щелоков. Соколов Б. Н., Иванишева В. Г.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 6, 26—27

Отмечены основные недостатки (частичный унос дрожжеволокнистой массы с бражкой, усложнение контроля за окончанием брожения) непрерывного метода сбраживания сульфитных щелоков. А. Х.

9393. **К вопросу о получении ксило-триоксиглутаровой кислоты. Айзенберг Б. Н., Айзенберг Л. Н.**, Тр. Кишиневск. с.-х. ин-т, 1956, 11, 57—62

Обзор различных способов получения ксилотриоксиглутаровой к-ты из ксилозы. Библ. 18 назв. Г. Бенин

9394. **О пропитке древесины маслом каменноугольной смолы с целью устранения в дальнейшем выпотевания масла. Йонас** (Über die Holzimprägnierung mit Steinkohlenteeröl unter besonderer Berücksichtigung der Vermeidung späteren Austretens von Öl. Jonas), Bitum. Teere, Asph., Peche und verw. Stoffe, 1955, 6, № 3, 74—76 (нем.)

9395. **Применение креозотовых масел для защиты древесины. Брус** (The use of creosote oil in wood preservation. Bruce W. E.), Build. Mater Digest, 1955, 15, № 2, 50—52 (англ.)

9396. **Диффузионная пропитка бревен способом кратковременного погружения. Карр** (Diffusion impregnation of timber by the momentary immersion process. Carr D. R.), New Zealand. J. Sci. and Technol., 1955, B36, № 4, 351—362 (англ.)

9397. **Об устойчивости к выщелачиванию водорастворимых средств типа «U» для защиты древесины. Нараянамурти, Верма** (Über die Beständigkeit wasserlöslicher Holzschutzmittel vom «U-Typus» gegen Auslaugung. Narayanamurti D., Verma Guijarmal), Holz Roh- und Werkstoff, 1956, 14, № 9, 332—338 (нем.)

Определена степень выщелачивания водой, водн. р-рами уксусной, лимонной и H_2SO_4 с pH 2,5—5,5, а также подкисленной водой с пептоном и добавкой культуры грибка (*Polysticus sanguineus*) препаратов типа «U» «Ascu» (I) и «Celcure» (II) и отдельно входящих в их состав соединений ($K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4$ и As_2O_5). Из образцов сосновой древесины (*Pinus longifolia*), пропитанных отдельно р-рами $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4$ (5,6%) или As_2O_5 (0,5%), водой, соответственно выщелачивалось ~2,22 и 25% от кол-ва препарата, поглощенного образцами; в тех же условиях у образцов, пропитанных 4%-ным р-ром I, не наблюдалось заметного выщелачивания, а пропитанные 11%-ным р-ром II теряли ~1% каждого из компонентов. По мере повышения pH среды степень выщелачивания уменьшается. Добавка к под-

численным р-рам пептона и грибков повышает выщелачивание I и II. Н. Рудакова

9398. **Исследования по увеличению глубины проникания антисептиков в древесину ели и осины (Заражение плесневыми грибками). Шульц** (Exploratory tests to increase preservative penetration in spruce and aspen by mold infection. Schulz Georg), Forest Prod. J., 1956, 6, № 2, 77—80 (англ.)

Образцы свежесрубленной древесины (длина 40—60 *см*, диам. 6—12 *см*) погружали после снятия коры на 20 сек. в водн. р-ры (конц-ия 0,5—5%) солей $(NH_4)_2SiF_6$, NaF или мышьяковой к-ты, способствующих развитию плесени (в основном зеленой *Trichoderma*), контрольные — в 2,5% р-р пентахлорфената натрия; высушивали до 12—25% влажности и после появления плесени покрывали торцовую поверхность слоем резорциновой смолы. Затем образцы пропитывали (погружением или под давлением) смесью каменноугольного креозота с мазутом (1 : 1) на холоду. Поглощение и проникание у сильно пораженных образцов было обычно в 2—5 раз больше, чем у здоровых или слабо пораженных образцов древесины. Глубина бокового проникания в заболонь у зараженной древесины 13—14 *мм*, у здоровой — не более 3 *мм*. Н. Рудакова

9399. **Эксплуатационные характеристики пропитанных защитными средствами балок железнодорожных мостов. Селбо, Эйнджелл** (Performance of laminated preservative — treated railroad bridge stringers. Selbo M. L., Angell H. W.), Forest Prod. J., 1955, 5, № 1, 84—88 (англ.)

Лесоматериалы, предназначенные для изготовления балок слоистой конструкции, обрабатывали (до и после склеивания) солями Вольмана или креозотовым маслом. Приведены результаты испытаний. Э. Т.

См. также: Химия древесины: красящее в-во коры сосны *Ponderosa* 8178. Пигменты из *Morus alba* 8181. Эластич. деформации древесины 10188. Структура лигнина 10209. Прочность метоксильных групп различных препаратов лигнина древесины ели 10210. Разделение хроматографией на бумаге продуктов этанолиза лигнина 10211. Фоторазложение формальдегида 7191. Каталитич. синтез метанола 7253. Кинетика конверсии уксусной и масляной к-т в кетоны 7259. Каталитич. окисление ацетона 8891. Получение уксусной к-ты из CH_3COONa 8894. Эндо- и экзоизомерия у алициклич. спиртов типа борнеола II 7799. Новый тип превращения терпенов 8091. Термич. изомеризация неоабиетиновой к-ты 8104. Гидрогенолиз углеводов 8077. Строение ксилана овсяной соломы 8090. Фотометрич. определение ацетона и нек. других кетонов 7668. Определение ацетона методом Месингера 7669

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор *А. А. Зиновьев*

9400. **Некоторые данные о производстве растительных масел в Англии. Науменко П. В., Жарский А. М.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 8, 43—46

9401. **Анализы и торговая классификация растительных масел Конго. Пацш** (Analysen und Handelsklassifikationen der vegetabilischen Öle aus dem Kongo. Patsch H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1954, 80, № 26, 699; 1955, 81, № 1, 3—4; № 19, 532—533; № 20, 582—583 (нем.)

Даны определения, наименования сортов, нормы физ.-хим. показателей, предельное содержание составных частей и пр. масел: соевого, подсолнечного, кользы, бамбукового и пищевых жиров. Приведены физ.-хим. показатели этих масел и описаны методы их определения. Описаны применяемые методы испытания растительных масел: определение присутствия арахиновой к-ты, содержания сезамина в кунжутном масле, времени желатинизации тунговых масел и присутствия последних в других маслах, определение рицинолевой к-ты в касторовом масле и в смеси жирных к-т этого масла, определение никеля в гидрированных маслах. Перечислены также ряд других анализов с указанием литературных источников, в которых описана техника их выполнения: определение эруковой к-ты в маслах сем. крестоцветных, определение элеостеарина и др. Начало см. РЖХим, 1956, 41587. Г. Фрид

9402. **Масло семян трех разновидностей семейства *Celastraceae, Euonytus japonica, Euonytus alata* и *Euonytus sieboldiana*. Тояма, Такаи** (Seed oils of three Japanese species of *Celastraceae, Euonytus Japonica, Euonytus alata* and *Euonytus sieboldiana*. Toyama Yoshiyuki, Takai Hideko), Mem. Fac. Engng Nagoya Univ., 1956, 8, № 1, 45—49 (англ.)

Масла (М) получают экстракцией эфиром высушенных и измельченных семян, очищенных от кожуры. Эфирный экстракт затем экстрагируют гексаном, который удаляют дистилляцией. М семян *E. japonica*: выход (растворимого в гексане) 29%, желтая жидкость с d_4^{20} 0,9692, кислотным числом (КЧ) 2,4, числом омыления (ЧО) 287,7, йодным числом (Вийс) (ИЧ) 71,3, содержанием неомыляемых (Н) 2,06%. М семян *E. alata:* выход 41,6%, оранжево-желтая жидкость с небольшим кол-вом твердых в-в с $n^{20}D$ 1,4751, d_4^{20} 0,9579, КЧ 2,7, ЧО 270,1, ИЧ 87,6, Н 0,87%. М семян *E. sieboldiana*: выход 35,8%, желтая жидкость с $n^{20}D$ 1,4726, d_4^{20} 0,9485, КЧ 1,8, ЧО 256,5, ИЧ 75,8, Н 1,27%. Найдено, что фракции низших к-т, выделенные из М, содержат бензойную к-ту, кроме того, хроматографированием на бумаге гидроксамовых к-т, полученных из низших к-т, установлено присутствие в М *E. japonica* уксусной и капроновой к-т и в М *E. alata* и *E. sieboldiana* муравьиной, уксусной, масляной и капроновой к-т. Н. Любошиц

9403. **Определение рапсового масла в пищевых маслах методом хроматографии на бумаге. Хадорн, Бифер** (Papierchromatographischer Nachweis von Rapsöl in Speiseöl. Hadorn H., Biefer K. W.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1956, 47, № 2, 75—83 (нем.; рез. англ., франц.)

Определение рапсового масла в пищевых жирах основано на высоком содержании в нем эруковой к-ты. Точность определения 5%. Методика: полосы бумаги (14 × × 36 *см*) пропитывают петр. эфиром с т. кип. 180—210° и отжимают их в течение 20 мин. между чистыми полосками фильтровальной бумаги и двумя деревянными пластинками по 20 *мм* толщины. На верхнюю пластинку накладывают груз в 20 *кг*. 1—4%-ный р-р жирных к-т в бензоле прикапывают на бумагу из микропипетки по 100—400 γ (при малом содержании рапсового масла наносят до 600 γ). Подвижная фаза — 90%-ная CH_3COOH, насыщенная при 20—22° петр. эфиром в течение 15 мин. при встряхивании. При ~ 20° подвижная фаза поднимается на 240—280 *мм* в течение 18—20 час. После хроматографирования бумагу высушивают 30 мин. при 120°. Проявляют 0,5%-ным р-ром ацетата меди. Через 15 мин. на бумаге проявляются очень бледные зеленовато-голубые пятна Cu-солей жирных к-т. После тщательного промывания водой (с добавкой 1 *мл* CH_3COOH на 10 *л* воды) хроматограмму фиксируют р-ром $K_3Fe(CN)_6$. Получают коричнево-красные пятна на бледно-розовом фоне. Избыток фиксатора удаляют промывкой водой и полосы бумаги высушивают на воздухе. Все насыщ. и однократно ненасыщ. жирные к-ты (олеиновая, эруковая) дают красно-коричнево-фиолетовые пятна.

К-ты с двумя или тремя двойными связями (линолевая и линоленовая) дают светлые красно-коричневые с оранжевым оттенком пятна, что позволяет распознавать по окраске ненасыщ. жирные к-ты с несколькими двойными связями. Т. Рудольфи

9404. **Открытие рапсового масла в оливковом и количественное определение рапсового масла хроматографией на бумаге. Кауфман, Люслинг, Карабатур** (Über den Nachweis von Rüböl in Olivenöl und die quantitative Papier-Chromatographie des Rüböls. Kaufmann H. P., Lüßling Th., Karabatur A.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 11, 985—991 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Способ основан на выделении и идентификации 9,10-диоксибегеновой к-ты, получающейся при окислении эруковой к-ты (I) рапсового масла щел. р-ром $KMnO_4$. Точность определения 5%. Результаты определения указывают на преимущество метода перед определением «эрукового числа» разделением свинцовых солей жирных к-т. Описан также хроматографич. метод Кауфмана, точность которого достигает 1%. Г. Шураев

9405. **Идентификация сурепного масла в оливковом масле. Визерн** (Recherche de l'huile de colza dans l'huile d'olive. Vizern J.), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1956, 33, № 10, 345—347 (франц.; рез. итал., англ., нем., исп.)

Для этой цели рекомендуется применение ранее предложенного (см. РЖХим, 1953, 9857; 1954, 33513) способа идентификации сурепного масла в арахисовом. Описанный способ применим при наличии $\geqslant 5\%$ сурепного масла в оливковом. Г. Фрид

9406. **Применение реакции Тортелли — Яффе для обнаружения ворвани к маслам, полученным экстракцией растворителями выжимок из оливок, и к продуктам, полученным рафинированием. Бигони** (La reazione di Tortelli Jaffe per la ricerca degli olii di pesce applicata agli olii estratti dalle sanse con solventi, e ai raffinati che ne derivano. Bigoni G.), Olearia, 1957, 11, № 1-2, 16—19 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Положительная р-ция Тортелли — Яффе, в применении к очищ. и неочищ. маслам, полученным из выжимок оливок, зависит от наличия в этих маслах сквалена и стеринов. Высказано мнение, что ворвань (точнее ее жирные к-ты) дает эту р-цию потому, что в ней имеются жирные к-ты, образующие при взаимодействии с бромом хромофорную группу. Л. Фрейдкин

9407. **Состав жирных кислот гидрированных жиров и их устойчивость. Патил, Магар** (Component fatty acids of hydrogenated fats and their stability. Patil V. S., Magar N. G.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, БС16, № 1, В43—В45 (англ.)

Определен состав жирных к-т 7 сортов гидрированных жиров и изучена их устойчивость. И. Вольфензон

9408. **Определение содержания насыщенных кислот в смесях жирных кислот, получаемых из природных жиров. Спиккетт, Торп, Уорд** (The estimation of saturated acids in mixed fatty acids of natural fats. Spickett R. G. W., Thorpe E. F. J., Ward J. B.), Chemistry and Industry, 1957, № 23, 734 (англ.)

Предложен новый метод определения насыщ. к-т, основанный на окислении метиловых эфиров исходной смеси к-т р-ром $KMnO_4$ в ацетоне и хроматографич. разделении продуктов окисления (на окиси алюминия, р-ритель петр. эф.). Метод дает более точные результаты, чем существующие методы. Н. Кологривова

9409. **Определение общего содержания токоферолов в кукурузном масле. Хайвон, Куаккенбуш** (Analysis of corn oil for total tocopherols. Hivon Katharine J., Quackenbush F. W.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 6, 310—314 (англ.)

При предварительной обработке кукурузного масла (М) для удаления из него в-в (В), мешающих определению токоферолов по методу Эммери — Энгеля (Emmerie A., Engel. C., Rec. trav. chim., 1938, 57, 1351—1355), установлено, что В не отгоняются при молекулярной дистилляции при 170°, извлекаются из М селективной адсорбцией или экстракцией р-рителями. В удалось извлечь из р-ра М в гексане слабым р-ром КОН с последующим подкислением и повторным встряхиванием подкисленного р-ра с бензолом. Экстракты В характеризуются поглощением при 290—315 $m\mu$. Щел. обработка М с последующей адсорбцией на диатомите снижает содержание В. Методом Эммери — Энгеля с предварительной обработкой масла установлено колебание в общем содержании токоферолов в М, полученном из 4 сортов кукурузы, в пределах 0,050—0,283%. А. Емельянов

9410. **Письмо к редактору. Хилдитч** (Letter to the editor. Hilditch T. P.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1954, 31, № 10, 433—434 (англ.)

Дискуссия. См. РЖХим, 1957, 6409; 43056

9411. **Молекулярная дистилляция некоторых индийских растительных масел. Бхат, Кейн, Сринивасан** (Molecular distillation of some indian vegetable oils. Bhat S. G., Kane J. G., Sreenivasan A.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1956, 33, № 5, 197—199 (англ.)

Мол. дистилляция масел *Pongamia glabra*, *Celastrus paniculatus*, *Calophyllum inophyllum* и кунжутного показала, что первые фракции, имеющие сильный запах, содержат жирные к-ты и неомыляемые в-ва. Приведены физ. и хим. константы полученных фракций и кривые перегонки. Дан обзор мол. дистилляции растительных и животных жиров. Библ. 22 назв. О. Сладкова

9412. **Рафинация оливкового масла, содержащего остаточный паратион. Алессандрини, Палаццо** (Raffinazione di olii di oliva contenenti residui di parathion Nota 1. Alessandrini Maria E., Palazzo F.), Rend. Ist. super. sanità, 1957, 20, № 2, 113—137 (итал.; рез. франц., нем.); Olivicoltura, 1957, 12, № 7, 6—9 (итал.)

Процесс рафинации оливкового масла (прессового или экстракционного), содержащего остаточный паратион, заключается в том, что к маслу добавляют перед нейтр-цией небольшое кол-во восстановителя, напр. гидросульфита Na, что вызывает восстановление паратиона до соответствующего аминопроизводного растворимого в масле, но частично гидролизующегося с образованием *n*-аминофенола. Последний частично растворим в масле, частично — в водн.-щел. слое главным образом в виде мыла. Для отбелки масла используют смесь фуллеровой земли и угля, которая полностью удаляет аминопроизводные паратиона и *n*-аминофенола. Другая часть молекул (Na-соли диэтилтиофосфорной к-ты) остается растворенной в водн.-щел. фазе. Полученные таким образом масла не содержат ни паратиона, ни продуктов гидролиза и являются нетоксичными. Органолептич. свойства, а также физ. и хим. показатели этих масел удовлетворительны. М. Землянухина

9413. **Разрушение госсипола в соапстоке хлопкового масла термической обработкой. Поминский, Пак** (The destruction of gossypol in cottonseed oil soapstock by a heat treatment. Pominski Joseph, Pack Frank C.), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1957, 34, № 6, 299—301 (англ.)

Показано, что при обработке щел. соапстока при 212—215° и давл. 21—22 *ат* в аппарате производительностью ~0,9—2,5 *кг/час* (описание и схема приведены) содержание госсипола (определяемое при помощи *n*-анизидина) понижается до 0,003%. Кол-во остаточного госси-

пола зависит от времени и т-ры нагревания, а также от типа обрабатываемого соапстока. А. Емельянов

9414. **Действие температуры и окислительных агентов на госсипол в модельных препаратах. Маркман А. Л., Колесов С. Н.,** Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 3, 424—432

Полученные эксперим. данные (приведены в виде таблиц и графиков) для модельных образцов (р-ры госсипола (I) в рафинированном подсолнечном масле) показывают, что I термически довольно устойчив и заметное его изменение в масле, не содержащем перекисей, белков и фосфатидов, в атмосфере CO_2 начинается только при 140°. Под окислительным воздействием перекисного и молекулярного кислорода переход I в аналитически неопределяемую форму идет значительно быстрее, причем т-ра активирует этот процесс. Окислительное действие перекисного кислорода намного сильнее, чем молекулярного. Переход I в измененную форму идет симбатно с исчезновением перекисей. Восстановление перекисей начинается при 50° и растет с повышением т-ры. Содержание I в исследованных образцах определялось полярографически. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 68797. Н. Любошиц

9415. **Изучение жмыха семян *Annona squamosa*. Часть II. Аминокислоты протеинов жмыха. Венкоб-Рао, Рамачандран, Захир** (Studies on the seed cake of *Annona squamosa*. Part II. The aminoacids of the cake proteins. Venkob Rao S., Ramachandran K., Zaheer S. H.), J. Indian Chem. Soc. Industr. and News Ed., 1955, **18**, № 4, 215—219 (англ.)

С помощью хроматографии на бумаге в составе гидролизата протеинов жмыха *Annona squamosa* найдены: лейцин, фенилаланин, валин, метионин, тирозин, пролин, аланин, глутаминовая к-та, треонин, аспарагиновая к-та, глицин-серин, аргенин, гистидин, лизин и цистин. Идентичность аминокислот доказана цветными р-циями, смешанной хроматографией с известными аминокислотами и выделением с помощью ионообменных смол. Часть I см. РЖХимБх, 1956, 16463. Г. Молдованская

9416. **Содержание аргинина в жмыхах некоторых масличных семян. Рамачандран** (Arginine content of some oilseed cakes. Ramachandran B. V.), J. Scient. and Industr. Res., 1957, **BC16**, № 3, C70—C71 (англ.)

Завышенные результаты при определении аргинина (I) в жмыхах весовым методом Викери (J. biol. chem., 1940, **132**, 325) (осадитель — флавиановая к-та) объясняются тем, что одновременно происходит осаждение и флавианата калия (за счет калия, присутствующего в жмыхе). Флавианат I извлекали из указанной смеси флавианатов 5%-ным р-ром NH_4OH. Из аммиачного р-ра I выделяли добавлением 5 н. HCl (до 0,1 н конечной конц-ии HCl). Показано, что жмыхи арахисового и кунжутного масла могут служить исходным сырьем для получения I. М. Пасманик

9417. **Изучение китовой ворвани. XI. Молекулярная дистилляция жира печени кита *Berardius bairdii*. Саики** (鯨油の研究. XI. ツチ鯨肝油の分子蒸溜. 佐伯誠道), 日本水產學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. J. Soc. Sci. Fisheries, 1954, **20**, № 5, 401—405 (японск.; рез. англ.)

Часть X см. РЖХим, 1957, 6400

9418. **Высоконенасыщенные кислоты жира сардин. XVII. Повторное исследование структуры эйкозатетраеновой кислоты. XVIII. Измерение поглощения в ультрафиолете высоконенасыщенных кислот после щелочной изомеризации. XIX. Измерение поглощения в ультрафиолете кислот с высокой степенью сопряжения, полученных щелочной изомеризацией высоконенасыщенных кислот. XX. Измерение поглощения в ультрафиолете кислот с высокой степенью сопряжения, полученных щелочной изомеризацией клупанодоновой кислоты и смесей клупанодоновой и докозагексановой кислот. Тояма, Симоока** (The highly unsaturated acids in sardine oil. XVII. Re-examination of the structure of eicosatetraenoic acid. XVIII. Ultraviolet absorption measurements of alkali-isomerized highly unsaturated acids. XIX. Ultraviolet absorption measurements of highly conjugated acids obtained by alkali-isomerization of highly unsaturated acids. XX. Ultraviolet absorption measurements of highly conjugated acids obtained by the alkali-isomerization of clupanodonic acid and mixtures of clupanodonic and docosahexaenoic acids. Toyama Yoshiyuki, Shimo-Oka Tsutomu), Mem. Fac. Engng Nagoya Univ., 1953, **5**, № 2, 319—322; 323—329; 330—334; 1954, **6**, № 1, 42—47 (англ.)

XVII. Повторно (см. часть V, Toyama Y., Tsuchiya T., Bull. Chem. Soc. Japan, 1935, **10**, 296) определена структура эйкозатетраеновой к-ты (I), выделенной из жира (Ж) сардин и имеющей $n^{20}D$ 1,4916, d_4^{20} 0,9266, число нейтр-ции (ЧН) 184,3 и йодное число (ИЧ) 333,5. 5,2 *г* этилового эфира I растворяют в 200 *мл* ацетона, добавляют небольшими порциями 70 *г* порошка $KMnO_4$ и кипятят смесь 15 час. Удаляют ацетон, добавляют 150 *мл* воды и пропускают SO_2 для восстановления избытка $KMnO_4$. Соответствующей обработкой из продукта окисления выделяют кислый этиловый эфир янтарной к-ты, янтарную и масляную к-ты, что подтверждает правильность установленной ранее для I 4,8,12,16-тетраеновой структуры.

XVIII. Изучены УФ-спектры выделенных из Ж высоконенасыщ. к-т: гирагоновой (II) ($n^{30}D$ 1,4795, d_4^{20} 0,9331, ЧН 223,6, ИЧ 299,6, гидрирование приводит к пальмитиновой к-те), мороктиновой (III) ($n^{20}D$ 1,4913, d_4^{20} 0,9270, ЧН 202,6, ИЧ 366,2), I, эйкозапентаеновой (IV) ($n^{20}D$ 1,5012, d_4^{20} 0,9367, ЧН 185,7, ИЧ 412,3, гидрирование ее приводит к арахиновой к-те с т. пл. 75—76°, ЧН 177,6) и клупанодоновой (V) ($n^{20}D$ 1,5028, d_4^{20} 0,9360, ЧН 170,0, ИЧ 391,5; гидрирование ее приводит к бегеновой к-те с т. пл. 79—80°, ЧН 166,5). Щел. изомеризацию проводят при помощи р-ра KOH в гликоле (конц-ия 21; 11; 9,5; 6,5 и 4,5% KOH) при 180° в течение 15, 30 и 45 мин., после чего снимают УФ-спектры продукта изомеризации в р-ре этилового спирта. Найдено, что степень сопряжения увеличивается с увеличением конц-ии KOH. Особенно это заметно для образования полиенов с наиболее высокой степенью сопряжения, соответствующей числу двойных связей исходной к-ты. Приведены УФ-спектры I, II, III, IV и V до и после изомеризации.

XIX. Фракцию высоконенасыщ. к-т с ЧН 176,6 и ИЧ 390,0, полученную из демаргаринизированного Ж, подвергают щел. изомеризации 21%-ным р-ром KOH в гликоле нагреванием при 180° в течение 15 мин. в атмосфере азота. Из продукта изомеризации выделяют фракцию твердых к-т, светло-желтого цвета, с высокой степенью сопряжения, содержащую в основном к-ты C_{22}. При дальнейшей фракционированной кристаллизации этой фракции найдено (по УФ-спектрам), что наиболее сильным поглощением в области, соответствующей поглощению сопряженных пентаенов, обладает фракция с т. пл. 110—120°. Фракции к-т с большим кол-вом сопряженных связей при стоянии на воздухе окисляются, что сопровождается уменьшением поглощения в области, соответствующей высокосопряженным полиенам. Приведены УФ-спектры.

XX. Сняты УФ-спектры фракций высокосопряженных к-т, выделенных из продукта изомеризации V и смесей ее с докозагексаеновой к-той (VI). Фракция

с т. пл. 114—116°, полученная изомеризацией **I**, имеет бледно-желтый цвет, коэф. экстинкции 222,4, 253,9, 223,5 и 33,0 при 316, 330, 346 и 374 *мμ* соответственно. Фракция с т. пл. 124—126°, выделенная из продукта изомеризации смеси **V** и **VI**, имеет коэф. экстинкции 284,5, 307,0, 295,8 и 177,0 при 316, 330, 346 и 374 *мμ* соответственно. Приведены УФ-спектры. Часть XV см. Mem. Fac. Engng Nogoya Univ., 1953, **5**, № 1, 114.
Н. Любошиц

9419. О жире печени *Laemonema morosum* Matsubara. II. Исследование фракции докозенола. Комори, Агава (けぐちだら肝油について。第2報。ドコセノールについて。小森三郎,阿河 利男),日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1954, 75, № 10, 1051—1054 (японск.)

Жир печени содержит ∼50% глицеридов и до 34,9% неомыляемой фракции, которая идентифицирована как докозен-11-ол-1(I), т. пл. 31,2—2,3°. Гидрогенизацией **I** получен докозанол. Окислением докозанолацетата (5,0 *г*) посредством $KMnO_4$ в ацетоне получены фракции с т. кип. 155—157° (ундекановая к-та, 1,37 *г*) и т. кип. 175—215° (1,52 *г*). Гидролиз и окисление посредством CrO_3 последней дает нонан-1,9-дикарбоновую к-ту. Часть I см. РЖХим, 1957, 17485. Н. С.

9420. Спектрофотометрическое определение меламина и формальдегида в свином жире. Херт, Дауман, Шмитт, Мур (Spectrophotometric determination of melamine and formaldehyde in lard. Hirt R. C., Doughman W. R., Schmitt R. G., Moore S. T.), J. Agric. and Food Chem., 1955, **3**, № 12, 1044—1046 (англ.)

Для определения присутствия в свином жире (Ж) меламина (I) и формальдегида (II) (пергаментной бумаги) предложено видоизменение спектрофотометрич. метода определения в видимой и УФ-области микроколичеств **I** и **II** в водн. р-рах. Для определения **I** навеску ∼15 *г* Ж растворяют в 100 *мл* изооктана, переносят р-р в делительную воронку, добавляют 10 *мл* 0,1 н. р-ра HCl, хорошо встряхивают и оставляют стоять на 20 мин. Удаляют кислый нижний слой и снова повторяют экстракцию, соединяя кислые экстракты, и измеряют поглощение (A) при 235 и 260 *мμ*, рассчитывая конц-ию **I** (в *г* на 100 *мл*) по ф-ле $c = [A_{235} - (R_{ср} \cdot A_{260})]b \cdot a_{235}$, где *b* — толщина слоя в *мм*, a_{235} — уд. поглощение **I** (81,0) и $R_{ср} = A_{235}/A_{260}$ для экстракта из Ж, не содержащего **I**. Конц-ия **I** в Ж = $c \cdot V/W$, где *V* — кол-во HCl в *мл*, примененное для экстракции, а *W* — навеска Ж в *г*. Для определения **II** навеску ∼15 *г* Ж растворяют в 30 *мл* изооктана и экстрагируют этот р-р 4 раза порциями по 3 *мл* дистилл. воды. Первые два экстракта соединяют, а 3-й и 4-й — перед образованием окраски, анализируя обе порции отдельно. Водн. экстракт (⩽6 *мл*) обрабатывают 1,0 *мл* 1%-ного солянокислого фенилгидразина и оставляют на 10 мин. Затем прибавляют 0,5 *мл* 5%-ного железосинеродистого калия и 2,0 *мл* 12 н. HCl. Объем р-ра доводят до 10 *мл* и через 10 мин. определяют поглощение A в стеклянной кювете с толщиной слоя *b* = 20 *мм* при 520 *мм*. Конц-ию **II** в *г* на 100 *мл* рассчитывают по ф-ле $c = (A_{520} - A_{Г})/b \cdot a_{520}$, где a_{520} — уд. поглощение **II** (в фенилгидразоне), равное 660, $A_{Г}$ — поглощение реагентов в глухом опыте. Конц-ия **II** в Ж = $c \cdot V/W$, где *V* — объем экстракта в *мл*, *W* — навеска Ж в *г*. Метод может быть применен и для определения **I** и **II** в других пищевых продуктах.
Н. Любошиц

9421. Жиры и радиоизотопы. Хираока (油脂とラジオアイソトープ. 平岡道夫), 油化學, Абура кагаку, J. Japan Oil Chemists Soc., 1957, 6, № 3, 127—135 (японск.)

Обзор. Библ. 172 назв. Н. Л.

9422. Окисление жиров в присутствии растительной липоксидазы и дегидрогеназы жирных кислот I, II. Фрезе, Франке (Fettoxydation durch pflanzliche Lipoxydase und Fettsäure-Dehydrasen I, II. Frehse H., Franke W.) Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, **58**, № 6, 403—408 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор. Библ. 108 назв. А. В.

9423. Несложный аппарат для определения устойчивости жира по методу активного кислорода. Гутьеррес-Гонсалес-Кихано (Un aparato de fácil construcción para determinar la estabilidad de los aceites y grasas por el método A. O. M. Gutiérrez Conzâlez-Quijano R.), Grass y aceites, 1957, 8, № 2, 64—66 (исп.; рез. нем., франц., англ.)

Описан аппарат для оценки устойчивости жиров и масел. Технич. O_2 из баллона проводят через воду, а затем через р-р, содержащий 2% бихромата и 1% H_2SO_4. С помощью системы реометров обеспечивают равномерный ток очищ. O_2 через пробирки с испытуемым маслом. Пробирки помещены в кипящую водяную баню. После прохождения через масло ток O_2 направляется в щел. р-р (0,01 н. NaOH), содержащий метиловый красный. Мерой устойчивости жира служит время, необходимое для наступления изменения окраски р-ра. Полученные для отдельных образцов жиров данные дают хорошее совпадение между параллельными и легко воспроизводимы.
А. Верещагин

9424. Из истории развития гидрогенизационного завода «Салолин». Аскинази З. М., Петров Е. М., Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 8, 25—27

9425. Влияние условий на гидрогенизацию хлопкового масла. Эльдиб, Олбрайт (Operating variables in hydrogenating cottonseed oil. Eldib Ibrahim A., Albright Lyle F.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 5, 825—831 (англ.)

Изучено влияние т-ры, давления, конц-ии Ni-катализатора (К) и интенсивности перемешивания (ИП) на процесс гидрогенизации (Г), Г проводили в автоклаве с мешалкой и электрообогревом при 115—140°, давл. 1,4—9,8 *атм*, конц-ии К 0,03—0,15%, считая на металлич. Ni, и ИП 550—1760 об/мин. Избирательное насыщение водородом радикалов полиненасыщ. к-т (селективность процесса) объяснено избирательной адсорбцией их на К. Указано, что повышение т-ры почти не влияет на селективность Г, но заметно увеличивает выход *изо*-олеиновой к-ты. Повышение давления уменьшает селективность и изомеризацию, а усиление ИП повышает их. Скорость Г пропорциональна т-ре, давлению, кол-ву К и ИП, однако увеличение ИП выше 1175 об/мин. уже не влияет на скорость Г. Приведены графики, ур-ния кинетики процесса и чертеж автоклава. В. Красева

9426. Химия этерификации и переэтерификации в области жиров. Жакмен (La chimie de l'estérification et de la transestérification dans le domaine des corps gras. Jacqmain D.), Rev. ferment. et inds aliment., 1957, 12, № 2, 76—96 (франц.)

9427. Метиловые эфиры ворвани. Ванденхёвел, Янгард (Methyl esters from marine oils. Vandenheuvel F. A., Jangaard P. M.), Canad. Chem. Process., 1957, 41, № 3, 40—42, 44, 46 (англ.)

Предложен метод алкоголиза для получения метиловых эфиров (I) ворвани. Дистилляцией полученных **I** на ректификационной колонке (р-ритель — нитрометан) получают 3 фракции **I** с йодными числами: 35, 130 и 250 соответственно и холестерин. Приведены данные по стоимости произ-ва и использованию **I**.
И. Вольфензон

9428. Об образовании моноглицеридов в процессе глицеролиза жиров при высоких температурах.

Мареш (O tvorbě monoglyceridů při glycerolyse tuků za vyšších reakčních teplot. Mareš Emil), Průmysl potravin, 1957, 8, № 7, 373—376 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Рассмотрены основные факторы, влияющие на глицеролиз гидрогенизированного подсолнечного масла при 200—260° (соотношение реагентов, влияние т-ры и катализа на кинетику р-ции и выход моноглицеридов и др.). А. Емельянов

9429. **Полумикрометод для разделения и деградации жирных кислот с длинной цепью. Гибл, Керц, Келли** (A semi-micro procedure for the separation and degradation of long-chain fatty acids. Gibble W. P., Kurtz E. B., Jr, Kelley A. E.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1956, 33, № 2, 66—68 (англ.)

9430. **Спектрофотометрия в анализе масел и жиров. Ч. IV и V. Алерс** (Spectrophotometry in analysis of oils and fats. Part IV, V. Ahlers N. H. E.), Paint Technol., 1956, 20, № 229, 357—360; № 230, 401—404 (англ.)

VI. Описана спектрофотометрич. аппаратура и техника анализа в ИК-области спектра. Образцы для испытания могут быть в виде газов (паров), жидкостей или твердых в-в (суспензий).

V. Кратко рассматривается применение спектрофотометрич. метода для исследования различных типов структур жировых в-в. При помощи ИК-спектроскопии получено много сведений о структуре жирных к-т и их эфиров. Часть III см. РЖХим, 1957, 73051 Б. Шемякин

9431. **Механизация расфасовки растительного масла. Мееров Я. С.,** Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № 7, 40—41

Описана линия мойки бутылок, разлива масла и укупорки бутылок с маслом на Краснодарском маслојиркомбинате. А. Емельянов

9432. **Демонстрация установок фирмы Шарплес для рафинации растительных масел.**— (Sharples opens demonstration refinery for vegetable oils.—), Chem. Engng. Progr., 1955, 51, № 1, 66—67, 74 (англ.)

Указано, что расположение основного и вспомогательного оборудования и контрольно-измерительных приборов современных установок фирмы Шарплес позволяет осуществить любую из требующихся обработок масла (едким натром, кальцинированной содой, аммиаком). Г. Фрид

9433. **Химия производства арахисовой пасты.— 2. Фриман, Моррис, Уиллик** (The chemistry of peanut butter production — 2. Freeman A. F., Morris N. J., Willich R. K.), Food Manufacture, 1955, 30, № 9, 361—365, 379 (англ.)

Для изготовления заменителя сливочного масла к 95,5% выжаренного и измельченного ядра арахиса прибавляют 2% твердого жира, $^1/_5$% соли и 1% арахисового масла с растворенным в нем витамином А. Изучено влияние всех условий приготовления продукта на потерю витамина А, на органолептич. и физ. свойства, в частности на консистенцию и способность распределяться тонким слоем по поверхности. В качестве комбинированного противоокислителя прибавляют нордигидрогуаретовую и лимонную к-ты. Часть I см. РЖХим 1956, 24288. А. Кононов

9434. **О влиянии микрофлоры оберток на порчу масел и жировых продуктов. Бомар, Широва** (Vliv obalů na kažení tuků a tukových vyrobků s hlediska mikrobiálniho. Bomar M., Sírová D.), Obaly, 1956, 2, № 1, 14—18 (чешск.; рез. русск., англ.)

Исследовалась загрязненность микроорганизмами (М) пергаментной бумаги (Б), применяемой при упаковке жиров, путем определения кол-ва М на 1 *см*² Б. Образцы для исследования брались на тех же предприятиях, с которых получали готовую продукцию. Установлено, что в разных участках одного и того же образца Б могут находиться различные М. Это указывает на то, что качество Б может быть легко улучшено применением последовательной дезинфекции. Из М, загрязняющих Б, наиболее часто встречаются плесени *B. subtilis, B. mesentericus, Micrococcus* sp. Среди обнаруженных М наиболее опасными являются плесени, которые, прорастая в жир, вызывают его порчу. Конденсация влаги на поверхности Б ведет к повышению ее проницаемости и создает благоприятные условия для роста плесеней, тем более, что сама Б содержит необходимые для роста М питательные в-ва. Предложено для определения пригодности Б пользоваться определением кол-ва спор плесеней, приходящихся на 1 *см*² поверхности Б, что одновременно служило бы косвенным показателем общего загрязнения и являлось бы критерием для гигиенич. оценки. Ю. Ромаков

9435. **Изучение восков. IX. Нормальные спирты шерстяного воска. X. Диолы карнаубского воска. XI. Оксикислоты карнаубского воска. Меррей, Шёнфелд** (Studies of waxes. IX. The normal alcohols of wool wax. X. The diols of carnauba wax. XI. The hydroxy acids of carnauba wax. Murrey K. E., Schoenfeld R.), Austral. J. Chem., 1955, 8, № 3, 424—431, 432—436, 437—443 (англ.)

IX. Из неомыляемой части (НЧ) шерстяного воска выделены и идентифицированы (приведены т-ра плавления, т-ра кипения ацетата, содержание кислорода, размеры кристаллич. ячейки) семь нормальных спиртов: *н*-октадеканол, *н*-эйкозанол, *н*-докозанол, *н*-тетракозанол, *н*-гексакозанол, *н*-октакозанол, *н*-триаконтанол. Схема выделения спиртов: 1) отделение ацетилированных алифатич. спиртов от ацетилированной неомыляемой части воска методом получения комплексных соединений с мочевиной; 2) Омыление ацетатов с последующей этерификацией спиртов в изобутираты; 3) Выделение нормальных спиртов из изобутиратов с последующим превращением их в ацетаты и фракционированная дистилляция ацетатов с дальнейшей тщательной дистилляцией каждой фракции; 4) 2—6-кратная перекристаллизация спиртов C_{18}, C_{20}, C_{22}, C_{24} и C_{26} из этилацетата, а спиртов C_{28} и C_{30}, содержащих значительную примесь разветвленных спиртов, до 12 раз из этилацетата и окончательно из бензола. Содержание нормальных спиртов в неомыляемой части воска составляло 2—3%.

X. Из НЧ карнаубского воска (В) выделены и идентифицированы (приведены те же характеристики) четыре α-ω-диола: *н*-докозан-1,22-диол, *н*-тетракозан-1,24-диол, *н*-гексакозан-1,26-диол и *н*-октакозан-1,28-диол. Выделение диолов состояло из следующих стадий: 1) омыление воска и отделение неомыляемых в-в; 2) хроматографич. разделение неочищ. диолов в колонке с Al_2O_3; 3) дистилляция ацетилированных диолов. Для окончательной идентификации α-ω-C_{24}-диол был сравнен с синтетически полученным образцом. Сравнивались также диацетаты, дикислоты и их диметиловые эфиры природного и синтетич. образцов.

XI. Исследованы оксикислоты **В**. Неомыляемые и кислотные фракции, полученные при омылении **В**, разделяют хроматографией на Al_2O_3. **В** содержит 47,6% к-т с кислотным числом 115 и эфирным числом 35, что свидетельствует о внутримолекулярной этерификации в процессе выделения. Для отделения оксикислот от нормальных к-т выделенную кислотную фракцию превращают в метиловые эфиры и затем полученную смесь эфиров разделяют хроматографией. Установлено наличие в **В** семи ω-оксикислот: 18-оксиоктадеценовой к-ты, 20-оксиэйкозановой к-ты, 22-оксидокозановой к-ты, 24-окситетракозановой к-ты, 26-оксигексакозановой к-ты, 28-оксиоктакозановой к-ты и 30-окситриаконтановой к-ты. В гидролизованном **В**

установлено наличие: 1) неомыляемой фракции (55—57%), состоящей из углеводородов ($<1\%$), *н*-спиртов (93—94%) — C_{24}, C_{28}, C_{30}, C_{32} и C_{34} и α-ω-диолов (6—7%) — C_{22}, C_{24}, C_{26}, C_{28} и выше; 2) к-т (45—47%), состоящих из *н*-кислот ($\sim 40\%$) — C_{18}, C_{20}, C_{22}, C_{24}, C_{26} и C_{30} и ω-оксикислот ($\sim 60\%$) — C_{18}, C_{20}, C_{22}, C_{24}, C_{26}, C_{28} и C_{30}. Описана схема исследования. Часть VI см. РЖХим, 1953, 1169. М. Землянухина

9436. Энциклопедия восков. III/3: Способы исследования восков (3). Механические свойства. Ивановский (Wachs-Enzyklopädie. III/3: Verfahren zur Untersuchung der Wachse (3). Mechanische Eigenschaften. Ivanovszky L.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 16, 477—478; № 17, 502—503; № 19, 554 (нем.)

Описаны стандартный метод определения твердости при мазеобразной консистенции (приведены чертежи микроконуса, острия его и сосуда для испытания); метод Ивановского (для твердых в-в, асфальтов, восков), в котором в отличие от стандартного давящим предметом является слабоскошенный тупой нож, сделанный в форме кольца; методы определения по принципу Шаукеля и другие. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 59324. А. Зеленецкая

9437. Труды Германского общества по исследованию жиров. Сообщения 32, 33. О переработанных «Единых методах исследования жиров и восков». XXII, XXIII. Анализ восков и продуктов из воска. II, III. Розенберг (Gemeinschaftsarbeiten der DGF, 32., 33. Mitteilung. Neubearbeitung der «Einheitlichen Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie» XXII; XXIII. Analyse von Wachsen und Wachsprodukten. II, III. Rosenberg G.), Fette, Seifen-Anstrichmittel, 1956, 58, № 1, 13—18; № 8, 598—601 (нем.)

II. Описаны методы качеств. и колич. исследования восков. С. Энгель

III. Описаны методы испытаний восков и продуктов, содержащих воск (качеств. испытания на свободные к-ты, щелочи, хлориды и сульфат-ион, на водорастворимые к-ты и азот. Физ. испытания: определение плотности, т-ры застывания, коэф. преломления, вязкости, консистенции). Испытания отдельных составных частей включают определение нерастворимых загрязнений, углеводородов и алкоголей в неомыляемых в-вах. Часть I см. РЖХим, 1955, 57069. Г. Шураев

9438. Некоторые качественные недостатки, отмеченные при производстве хозяйственного мыла, и способы их устранения. Штейн (Unele deficienţe calitative constatate la fabricarea săpunurilor de rufe şi modul cum au fost remediate. Stein Sandu), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 12, 14—15 (рум.)

Выпот, наблюдающийся при хранении хозяйственного мыла, изготовленного из жирных к-т низкого титра, устраняют добавлением Na_2SiO_3, талька и бентонита. Появление на таком мыле темных пятен и прогоркание его предупреждают: для мыла, предназначенного к длительному хранению — исключением из рецептуры жидких растительных технич. масел, для остального мыла — сокращение их до 20% или заменой хлопковым маслом или чистыми нафтеновыми к-тами, добавлением 5—10% канифоли. Рекомендовано применение консервантов — $Na_2S_2O_3$, $MgSO_4$ и содержание свободной щелочи $\leqslant 0{,}1\%$. Расслаивание и образование трещин при сушке этого мыла устраняют доведением титра жирных к-т до максим. 40°, введением в рецептуру $\geqslant 5\%$ клеевых жиров или же 10% чистых нафтеновых к-т. А. Марин

9439. Опыт практического применения хроматографии на бумаге при анализе мыл. Рёт (Erfahrungen mit der praktischen Anwendung der Papier-Chromatographie auf dem Seifen-Gebiet. Röth K.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, 59, № 6, 418 (нем.)

Особенностью описываемого способа является нанесение на фильтровальную бумагу полос декалина в качестве барьера непосредственно перед определением. Каплю 5%-ного р-ра жирных к-т в толуоле, нанесенную на бумагу, обрабатывают смесью лед. CH_3COOH, метанола и воды (75 : 15 : 11) и окрашивают (после высыхания) 0,03%-ным водн. р-ром малахитового зеленого. Пятна жирных к-т характерной формы распределяются в следующем порядке (считая от места нанесения капли): стеариновая, олеиновая, миристиновая, лауриновая, каприловая к-ты. Идентификацию к-т производят обычными фотометрич. или микрополярографич. методами. А. Емельянов

9440. Определение эффективности антибактериальных веществ в мыле in vitro. Бектолд, Лоренс, Оуэн (In vitro test for predicting the effectiveness of antibacterial agents in soap. Bechtold C. L., Lawrence E. A., Owen E. M.), Soap and Chem. Specialties, 1956, 32, № 3, 79, 81, 83, 85 (англ.)

9441. Моющие материалы. (1). Маннек (Waschrohstoffe (1). Manneck Herbert), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 9, 220—221 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны хим. происхождение и свойства неионогенных моющих продуктов. Г. Шураев

9442. Сложные эфиры сахарозы в качестве моющих средств. Осипов, Снелл (Sugar esters as detergents. Osipow Lloyd, Snell Foster Dee), Chem. Prod., 1957, 20, № 3, 101—104 (англ.)

9443. Количественное определение неионного детергента. Гриффит (The quantitative estimation of a non-ionic detergent. Griffith June C.), Chemistry and Industry, 1957, № 30, 1041—1042 (англ.)

Спектр поглощения в УФ-свете тритона X-100 $[CH_3C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2C_6H_4(OC_2H_4)nOH$, где $n=10]$ имеет максимум при длине волны 278 *mμ*. С помощью спектрофотометра оказалось возможным определить тритон X-100 в конц-ии до 0,005%. В исследуемом материале должны отсутствовать в-ва, поглощающие при 278 *mμ*. А. Емельянов

9444. Явления синергизма у алкилсульфатов. Части I—IV. Вемелль (Les phénomènes de synergisme dans les alcoylsulfates. I—IV. Wemelle R.), Ind. chim., 1955, 42, № 452, 73—76; № 453, 105—107; № 454, 137—140; № 455, 173—176 (франц.)

I. Исследована смачивающая способность алкилсульфатов, приготовленных из спиртов оксосинтеза, полученных присоединением к олефинам водорода и CO в присутствии Co-катализатора. Сначала при 150—200 *ати* и 150° происходит образование альдегида, затем при повышении т-ры до 200° — образование спирта. Показано, что у алкилсульфатов, приготовленных из этих спиртов, наблюдается синергизм (повышение противоокислительных свойств смеси по сравнению со свойствами отдельных компонентов), при различных мол. соотношениях отдельных алкилсульфатов.

II. Рассмотрены смачивающие свойства тройных смесей, состоящих из одного активного в-ва и двух малоактивных, двух активных в-в и малоактивного в-ва и трех активных в-в.

III. Приведены результаты исследования смачивающей способности тройных и четверных смесей алкилсульфатов (C_{10}—C_{11}—C_{15}—C_{16}) при различных т-рах.

IV. При изучении бинарных, тройных и четверных смесей р-ров алкилсульфатов с 10—18 атомами C явления синергизма наблюдались при разных соотношениях входящих в смеси компонентов, напр. при 3°, в бинарной смеси алкилсульфатов C_{10}—C_{15} синергизм наблюдался при $^2/_3$ C_{15} и $^1/_3$ C_{10}, а при 60° — $^3/_4$ C_{10} и

$^{1}/_{4}$ C_{15}. Явления синергизма соответствуют уменьшению мол. объема алкилсульфата, сопровождающемуся увеличением свободной поверхностной энергии.

Ф. Неволин

9445. **Удаление жира растворителями. Керкер** (Solvent degreasing — what every user should know. Kircher C. E.), ASTM Bull., 1957, № 219, 44—48, Discuss. 49 (англ.)

Трихлорэтилен, применяемый для удаления жировых загрязнений с поверхности металла, может подвергаться разложению за счет высокой т-ры, от света, воздуха и от наличия сильно кислой среды. Для предотвращения этого вводят стабилизаторы (алифатич. амины, гетероциклич. нитросоединения, замещ. фенолы, ненасыщ. органич. соединения и др.). Приведены схемы машин для обезжиривания металлов.

Ф. Неволин

9446. **Удаление сажи в присутствии полифосфатов и жесткой воды. Вайтол, Росс, Шварц** (Carbon soil removal in the presence of polyphosphates and hard water. Vitale P. T., Ross J., Schwartz A. M.), Soap and Chem. Specialties, 1956, 32, № 6, 41—44, 180 (англ.)

Лабор. стирки додецилбензолсульфонатом искусственно загрязненных образцов ткани и стирки полотенец с естественными загрязнениями в нормальной стиральной машине показали, что чем выше жесткость воды, тем ниже моющее действие. В дистил. воде максимум моющего действия получен при конц-ии алкилбензолсульфоната 0,1%. В присутствии триполифосфата (I) моющее действие в дистил. воде немного понижается. В жесткой воде при конц-ии 0,1% алкилбензолсульфоната моющее действие повышается с повышением конц-ии I, максимум наблюдается при 0,1% I. В дистил. воде присутствие I увеличивает ресорбцию загрязнений, в жесткой воде, наоборот, понижает ресорбцию. Избыток I против кол-ва, необходимого для смягчения воды, также способствует ресорбции загрязнений.

Ф. Неволин

9447. **Синтетические пенообразователи. Лившиц А. К., Гурвич С. М.,** Сб. науч. тр. Гос. н.-и. ин-та цвет. мет., 1955, № 10, 124—133

Получены и испытаны синтетич. пенообразователи (П) типа спиртов — метилизобутилкарбинол (I) и диметилфенилкарбинол (II) и типа эфиров пропилен — (III) и дипропиленгликолей (IV). Октиловый эфир III и изоамиловый эфир IV описаны впервые. Синтезированы также смеси эфиров III на основе сивушных масел и бутилового спирта. Сравнение синтетич. П с стандартными П, проведенное путем лабор. флотационных опытов различных руд, показало, что синтетич. П расходуются в значительно меньших кол-вах, чем крезол. При флотации свинцово-цинковых руд с I или II селективность флотации не хуже, чем при флотации этих руд с крезолом. Эфиры III, являющиеся более сильными П, чем исходные спирты, удобнее применять при флотации монометаллич. руд. Указано на целесообразность проведения промышленных испытаний II и эфиров III, а также на возможность успешного использования I на обогатительных ф-ках.

М. Липец

9448 Д. **Пищевая пенность жира в зависимости от его триглицеридного состава и типа эмульсии. Исмаилов М.** Автореф. дис. канд. мед. н., Ленингр. сан.-гигиен. мед. ин-т. Л., 1957

9449 С. **Продукты переработки жиров. Мыло серое, хозяйственное.** (Przetwory tłuszczowe. Mydło szare gospodarskie). Польск. стандарт, PN-55, C-77048 : 1955 (польск.)

9450 П. **Устройство для непрерывного ввода жиросодержащего сырья в экстракционную установку. Гординский, Пендорф** (Vorrichtung zum kontinuierlichen Einführen von Gut in kontinuierlich arbeitende Extraktionsanlagen für öl- und fetthaltiges Gut. Gordinsky Paul von, Penndorf Fritz) [MIAG Mühlenbau und Industrie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 937722, 12.01.56

Устройство имеет автоматически закрывающийся ввод (патрубок с клапаном), находящийся в открытом состоянии под давлением сырья, и вывод, образованный попеременно открывающимися шлюзовыми камерами (К). Ввод запирается клапаном, поставленным наклонно, предпочтительно в закрытом положении, автоматически приводимом в действие силой пружины или весом сырья, в результате чего последнее непрерывно поступает в установку. К поочередно запираются с помощью лопатообразных заслонок которые при запоре своим дном закрывают выход из К, а боковыми, поставленными высоко краями, плотно прилегают к соответствующим косо расположенным уплотняющим поверхностям. Между вводом и выводом в К расположен питатель сырья, в качестве которого служит диск-распределитель с осевой регулируемой подводящей насадкой снаружи К. Устройство снабжено сбрасывателями, которые при открытии заслонок очищают их дно от сырья. Заслонки образуют тележки, снабженные роликами на шинах, приводимые в движение приводом шпинделя, при этом между заслонкой и приводом помещается эластичный материал, напр., пружины. К снабжены штуцерами для отсоса воздуха. Приводится схема и подробное описание устройства.

Б. Энглин

9451 П. **Обработка растворителем. Янг, Блэк** (Solvent treatment. Young Harland H., Black Howard C.) [Swift & Co.]. Пат. США 2740799, 3.04.56

Процесс произ-ва моноглицеридов жирных к-т без вкуса и запаха состоит в переэтерификации в присутствии глицерина натурального или гидрогенизированного жира, растворении полученного продукта в алифатич. кетоне с короткой цепью (напр., дипропилкетон, диэтилкетон, метилбутилкетон, метилэтилкетон или ацетон), в понижении т-ры р-ра до образования двух фаз, одна из которых содержит сообщающие жиру вкус и запах в-ва и другая очищ. моноглицериды, в разделении возникших фаз и удалении р-рителя.

В. Белобородов

9452 П. **Обработка жирных масел. Садлер** (Treatment of fatty oils. Sadler Fred S.) [The Sharples Corp.]. Пат. США 2732388, 24.01.56

В качестве одного из способов снижения потерь жира при рафинации применяют предварительную гидратацию для осаждения части гидрофильных в-в с последующей нейтр-цией свободных жирных к-т. При такой обработке требуется меньший избыток щелочи сверх теоретически необходимого кол-ва, но осаждающиеся гидрофильные в-ва увлекают с собой до 30—40% нейтр. жира, не поддающегося извлечению из осадка. Предлагается добавка к неочищ. маслу 0,2—2,0 вес. % водн. р-ра $Na_2S_2O_4$, в присутствии которого легко освобождается нейтр. жир, увлеченный гидратационным осадком. Кроме того, нейтр-ция свободных жирных к-т может производиться без излишка щелочи. Кол-во добавляемой $Na_2S_2O_4$ должно быть $\geqslant$ 0,01% и $\leqslant$ 0,2% (обычно 0,05—0,125%), конц-ия щелочи — 20—40° Bé, т-ра нейтр-ции 49—71°. Соапсток рекомендуется отделять центрифугированием.

Г. Фрид

9453. П. **Способ получения высокоплавких жирных кислот из жировых отходов** (Sposób otrzymywania trudnotopliwych kwasów tłuszczowych z tłuszczów odpadkowych) [Severočeské tukové závody (dříve Jiří Schicht) národni podnik]. Польск. пат. 36140, 20.11.54

Для получения высокоплавких жирных к-т из жировых отходов, содержащих ~ 60% свободных жирных к-т., 100 вес. ч. отходов этерифицируют метанолом в присутствии 0,5 вес. ч. камфорсульфоновой к-ты в качестве катализатора, после чего продукт р-ции промывают горячей водой с целью удаления катализатора из смеси, и затем гидрируют в присутствии никеля. Гидрированный продукт отбеливают, омыляют щелочью и выделяют жирные к-ты. М. Рейбах

9454 П. Пропенильное производное 2,2-диметил-5-оксикумарана как антиоксидант. Белл, Толструп (Propenyl derivatives of 2,2-dimethyl-5-hydroxycoumaran as antioxidants. Bell Alan, Tholstrup Glarence E.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2725391, 29.11.55

$(CH_3)_2C$ — CR — OH — $CH{=}CHCH_3$ I

Патентуется применение в качестве антиоксиданта в-ва ф-лы (I), где R — водород или пропенильный радикал. Н. Любошиц

9455 П. Способ выделения изановой кислоты, содержащейся в растительных маслах (Procédé de séparation de l'acide isanique contenu dans les huiles végétales) [Union chimique Belge. Soc. An.]. Франц. пат. 1116356, 7.05.56

Кислоту ф-лы $CH_2{=}CH(CH_2)_4C{\equiv}CC{\equiv}C(CH_2)_7COOH$ (I), содержащуюся в маслах некоторых тропич. растений, напр. в масле «болéко» (полученном из орехов дерева «Ongueka Klaineana»), выделяют действуя на 10—33%-ный р-р масла в органич. р-рителе твердым NaON или KOH (100—140% от кол-ва, вычисленного по коэф. омыления масла) при энергичном перемешивании при т-ре < 0° в присутствии ≤5% воды. Отделяют образовавшиеся нерастворимые мыла, из которых выделяют I. 100 *г* масла «болéко» с кислотным числом (КЧ) 3,7, эфирным числом (ЭЧ) 183,5, коэф. омыления 187,2, йодным числом (ЙЧ) 254—259, растворяют в 600 *мл* чистого ацетона (II), содержащего 0,75% воды. Р-р переносят в эмульсатор с лопастной мешалкой, вращающейся со скоростью 3000 об/мин, прибавляют 24 *г* 85%-ного KOH. Содержание воды в реакционной смеси ≤ 1,2%. Перемешивают 5 мин. (т-ра при этом поднимается до 57°). Охлаждают до ~ 20° и затем до —3° в течение 3 час. Быстро отфильтровывают в отсутствие влаги. Осадок растворяют в 300 *мл* II, охлаждают до —3° и фильтруют. Фильтраты соединяют для последующего выделения глицерина и к-т, K-мыла которых растворимы в II, напр. ацетиленовая оксикислота и изанолевая к-та. Осадок растворяют в 500 *мл* воды и подкисляют 20 *мл* конц. H_2SO_4. Декантируют масло, водн. фазу экстрагируют эфиром, экстракт присоединяют к маслу. Отгоняют эфир. 55 *г* остатка растворяют в 300 *мл* петр. эфира с т. кип. 35—70°, охлаждают до —3°, отфильтровывают 16 *г* кристаллов чистой I, т. пл. 38,8—38,9°, ЙЧ 273,5. 300 *мл* фильтрата упаривают до 150 *мл*, снова охлаждают до —3°. Отфильтровывают 9 *г* I, т. пл. 36°. От фильтрата отгоняют р-ритель. Остаток 30 *г* КЧ 220, ЭЧ 12, ИЧ 200, растворяют в 200 *мл* I, обрабатывают 8 *г* KOH и охлаждают до —3°. Получают 13 *г* I с т. пл. 34°. Обе порции I (22 *г*) растворяют в 100 *мл* петр. эфира, охлаждают до —3° и получают 14 *г* чистой I. Выход чистой I 66% от кол-ва, содержащегося в масле. Выход неочищ. I 85%. В остатке после экстракции I содержится насыщ. к-та (2% от веса масла). Вместо I можно взять *изо*-C_3H_7OH, содержащий 0,1% воды. Реакционная смесь содержит 0,67% воды. I выделяется легче и выход немного больше. При применении 600 *мл* 94%-ного C_2H_5OH и 16 *г* 99%-ного NaOH реакционная смесь содержит 4,5% воды, выхода такие же. Na-соли не гигроскопичны. В. Красева

9456 П. Способ разделения насыщенных и ненасыщенных жирных кислот или их летучих эфиров. (Procédé de séparation d'acides gras saturés et non saturés, ou de leurs esters volatils) [N. V. Koninklijke Stearine Kaarsenfabrieken «Gouda — Apollo», N. V. Vereenigde Stearine Kaarsenfabrieken «Gouda — Apollo»]. Франц. пат. 1114817, 17.04.56

Нагревают смеси жирных к-т или их сложных эфиров, содержащих ~ 10% жирных к-т с двумя двойными связями и ~ 60% (предпочтительно ~ 50%) ненасыщ. жирных к-т, с избытком малеинового ангидрида (I), рассчитанным по содержанию ненасыщ. жирных к-т (≥ 200 мол.%). Нагревание проводят в условиях, при которых ненасыщ. жирные к-ты полностью (или почти полностью) конденсируются с I, а именно: при 120—300° (предпочтительнее при 175—250°). Конденсацию осуществляют в присутствии катализатора, предпочтительно йода (II) или соединений, выделяющих II (HJ, JCl_3, CHJ_3) в кол-ве 0,1—2,0% (предпочтительнее 0,5—1%) к содержанию жирных к-т. Катализатор добавляют, когда гомог. смесь жирных к-т (или их сложных эфиров) доводится до т-ры р-ции. Конденсацию ведут в присутствии р-рителя. Жирные к-ты в форме нелетучих сложных эфиров (напр., триглицеридов) подвергают конденсации, продукт р-ции омыляют перед дистилляцией, и переводят этерификацией в летучие эфиры. Пример. Нагревают 100 *г* жирных к-т пальмового масла (йодное число 44,6) с 40 *г* I при 200°. После добавления 0,5 *г* II держат смесь при этой т-ре 3,5 часа, охлаждают, удаляют остаток I и II (горячей водой и Zn) и дистиллируют свободные жирные к-ты. Дистиллят имеет йодное число 5,3. А. Емельянов

9457 П. Способ получения жирных кислот для мыл путем окисления углеводородов, синтезированных гидрированием CO. Мартин (Verfahren zur Herstellung seifenbildender Fettsäuren durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen aus der Kohlenoxydhydrierung. Martin Friedrich) [Chemische Verwertungs-Ges. Oberhausen m. b. H.]. Пат. ФРГ, 939687, 1.03.56

Жирные к-ты (ЖК), пригодные для получения мыл, синтезируют окислением воздухом или другими O_2-содержащими газами углеводородов, полученных гидрированием CO. Продукты гидрирования CO, содержащие значительное кол-во алифатич. углеводородов с т. кип. > 200°, нагреванием при 400—550°, преимущественно в присутствии большого кол-ва водяного пара, расщепляют с образованием продуктов, содержащих большое кол-во олефинов, с т. кип. 180—300°. Полученную смесь действием CO и H_2 с катализаторами превращают в смесь, состоящую в основном из оксосоединений; содержащиеся в последней альдегиды окислением превращают в ЖК. Через контактную печь, наполненную 370 *л* (113 *кг*) Co катализатора, состоящего из 100 ч. металлич. Co, 5 ч. ThO_2, 8 ч. MgO и 200 ч. кизельгура, при 195—210° (203°) вводят 148 $м^3$ газа, состоящего из 37 $м^3$ синтетич. газа и 111 $м^3$ отработанного газа, и продукты р-ции последовательно пропускают в приемники, охлаждаемые воздухом, для отделения парафинов, а затем в приемники, охлаждаемые водой, для выделения масел. Отработанные газы в кол-ве 111 $м^3$ смешивают со свежим синтетич. газом, а остаток 17,4 $м^3$ отработанных газов (при ~ 53% превращения) пропускают через абсорберы, наполненные активированным углем. В результате на каждый 1 $м^3$ вводимого в печь газа получают 103 *г* жидких углеводородов и 9,8 *г* легко конденсирующихся газообразных углеводородов; 60% из этих продуктов кипят < 300°, а 40% > 300°. 40 ч. первичных

продуктов с т. кип. > 300° с прибавлением 0,07 ч. водяного пара на 1 ч. этих продуктов вводят в аппарат для термич. расщепления при 470° и 5 *ат*. Перегонкой продуктов расщепления выделяют 26 ч. фракции C_{10}—C_{17} (т. кип. 160—300°), содержащей 70% олефинов, с избытком водяного газа вводят её в трубчатую печь высокого давления и обрабатывают 45 мин. при 140°/150 *ат* в присутствии 10 об.% Co-катализатора вышеуказанного состава; по окончании р-ции охлаждают и отфильтровывают катализатор. Через полученный продукт р-ции в вертикальной трубе с внутренним охлаждением при 30—40° в течение 12 час. продувают воздух. Для выделения ЖК реакционную смесь обрабатывают 10%-ным р-ром NaOH, отделенный р-р мыла извлекают гептаном, а затем подкисляют разб. H_2SO_4. Таким образом из 26 ч. фракции C_{10}—C_{17} получают 20 ч. смеси ЖК C_{11}—C_{18}, пригодных для получения мыл. В результате удается до 50% продуктов гидрирования CO превратить в ценные ЖК.
В. Уфимцев

9458 П. Способ получения кальциевой соли линолевой кислоты (Procédé de fabrication du linoléate de calcium) [Lab. Leurquin]. Франц. пат. 1102778, 25.10.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, № 3, 510 (франц.)]

К соевому маслу прибавляют α-токоферол, как антиоксидант. Из этой смеси готовят калийное мыло при нагревании без доступа воздуха. Излишек поташа нейтрализуют разб. HCl, осаждают жирные к-ты хлористым кальцием, полученное известковое молоко отфильтровывают, одновременно промывая водой, просушивают в вакууме, дробят и просеивают.
Е. Кабошина

9459 П. Ингибитор кристаллизации жирного масла. Маттил (Fatty oil crystallization inhibitor. Mattil Karl K.) [Swift and Co.]. Канадск. пат. 513802, 14.06.55

Патентуется способ улучшения условий кристаллизации высокоплавкой фракции жиров введением 0,005—1,0% растворимой в масле добавки — продукта полимеризации винилового или замещ. винилового эфира, общей ф-лы: $CH_2=C(X)-Y$, где X — H, алкил или ароматич. углеводородный радикал, Y — остаток, ф-лы $-O-C(O)R$ или $-C(O)-OR$ (R — одновалентный углеводородный радикал с >4 атомами C (или его оксипроизводное) или остаток алифатич. одноатомного насыщ. спирта с > 12 атомами C, напр. лауриновый, цетиловый и октадециловый эфиры α-метакриловой к-ты). Не препятствуя кристаллизации высокоплавкой фракции эти добавки задерживают кристаллизацию низкоплавкой фракции жиров. Для разделения жир расплавляют, диспергируют в нем добавку, охлаждают и разделяют фракции.
О. Сладкова

9460 П. Способ приготовления маргарина или подобных ему продуктов на жировой основе. Копс (Procédé de fabrication de margarine, ou émulsions similaires, et de produits à base de matière grasse. Koops Henri Anton) [Remia N. V.]. Франц. пат. 111626, 3.05.56

Жировую массу (эмульсию), находящуюся в жидком состоянии, пропускают под давлением (> 40 *атм*) через охлаждаемую трубку (лучше двухстенную), предпочтительнее спиральную, так, чтобы эта масса выходила из трубки в застывшем состоянии. Для облегчения движения массы трубку или часть ее следует заставить вибрировать. Пример. Обрабатывают эмульсию, состоящую (в вес.%) из 82 жировой смеси, 16 воды и 4 остальных ингредиентов: ароматич. в-в, красителей, консервантов, соли и пр. Эмульсию вводят в змеевик (внутренний диам. 10 *мм*, длина 50 *м*) при 32°. Жировая смесь состоит (в вес.%) из 20 кокосового, 30 пальмового и 30 рыбьего жира. Змеевик охлаждают снаружи водой с начальной т-рой 10°, повышающейся до 14°. Начальное давление, под которым эмульсию вводят в змеевик, равно 150 *ат*, перед выходом из змеевика 80 *ат*. Эмульсия выходит из змеевика при ~18°. Производительность устройства 165 *кг* в час, что соответствует скорости движения массы 0,5 *м/сек*. Если трубки змеевика имеют двойные стенки, то для той же поверхности охлаждения потребуется длина трубки 20 *м* и скорость прохождения массы ускоряется на 60%.
А. Емельянов

9461 П. Мыло. Лемарделе (Savon. Lemardeley Jean-Edouard-Louis). Франц. пат. 1110228, 09.02.56

Обычно кусок мыла не может быть использован до конца. Патентуется выпуск мыла, имеющего углубление, в которое помещается остаток от использованного мыла. Перед помещением остатка в новый кусок мыла их предварительно смачивают.
Ф. Неволин

9462 П. Процесс механической обработки мыл повышенной влажности. Бьерр (Procédé de plastification des savons fortement hydratés. Bierre Maurice-Adolphe). Франц. пат. 1112877, 20.03.56

Патентуется способ приготовления пилированного мыла, содержащего до 30% воды. Способ основан на том, что мыло с высоким содержанием воды при т-ре около 0° обладает теми же механич. свойствами, что и мыло с содержанием воды 13—14% при обычной т-ре. Охлаждение горячего влажного мыла осуществляется посредством нескольких связанных между собой и вращающихся с различными скоростями цилиндров. С поверхности последнего цилиндра мыло снимается в виде стружки, которая поступает в загрузочную воронку шнек-пресса и далее перерабатывается обычным способом.
Ф. Неволин

9463 П. Способ приготовления мыла в форме брусков или кусков. Кокс (Verfahrn zur Herstellung on Seifenriegeln oder Seifenstücken. Cocks Leslie Victor) [Unilever Ltd]. Пат. ФРГ 937908, 19.01.56

Патентуется способ приготовления мыла (М) в форме брусков, или кусков путем быстрого, заканчивающегося в течение нескольких секунд охлаждения горячего жидкого 63%-ного М, с последующей обработкой застывшего М на шнек-прессе без промежуточного подсушивания. Обработка М в шнек-прессе производится под давл. < 1 *атм*. М перед обработкой на шнек-прессе может быть также подвергнуто механич. обработке, напр. пилированию. Пример. Жидкое горячее 63%-ное М, приготовленное из 70% пальмового масла, 27% пальмоядрового масла и 3% канифоли, при 83° поступает на вращающийся холодильный барабан, который охлаждается водой с т-рой 12°. М остается на поверхности барабана ~2,5 сек. и снимается с нее ножом в виде стружки с т-рой 23°. Стружка далее поступает на трехвалковую вальцовку, валки которой охлаждаются водой с т-рой 12°. Пилированное М, имеющее т-ру 20°, подают в питательную воронку охлаждаемого водой питательного шнека, откуда М поступает через решетку в камеру, находящуюся под давлением в 80 *мм* рт. ст. Из камеры М переходит в шнек-пресс и выходит из него при т-ре 23° в форме бруска сечением 5,7 × 5,1 *см*. Бруски М разрезают на куски и последние штампуют. Содержание жирных к-т в куске М 63,6%.
Ф. Неволин

9464 П. Прозрачное мыло (Savon translucide) [Etablissements Fournier — Ferrier]. Франц. пат. 1110964, 20.02.56

Патентуется способ получения прозрачного мыла без применения глицерина, сахара, меда и др. подобных в-в, состоящий в том, что обыкновенное мыло с несколько более высоким против нормы содержанием жирных к-т незадолго до кристаллизации подвергают дополнительной механич. обработке при т-ре 20—50°.

По крайней мере одну из этих операций производят под вакуумом. Указано, что мыло приобретает структуру прозрачного мыла и хороший внешний вид. Е. Кабошина

9465 П. Средство для чистки и дезинфекции (Agent de nettoyage et de desinfection) [Joh. A. Benckiser G. m. b. H. Chemische Fabrik]. Франц. пат. 1103641, 4.11.55 [Teintex, 1956, 21, № 6, 521 (франц.)]

Продукт для чистки и дезинфекции изделий и различных материалов содержит в основном следующие соединения: а) один или несколько фенолятов (напр., щел. соли хлорфенолов, хлорированные производные диоксидифенилметана и бензилфенолов); б) щел. соединения в кол-ве, достаточном для поддержания pH 8—11,5 (напр., Na_2CO_3, Na_2HPO_4 и бисиликат Na); в) полимерные фосфаты (напр., триполифосфат Na и гексаметафосфат Na). О. Славина

9466 П. Способ получения моющих средств (Procédé de fabrication de produits de lavage) [VEB Chemische Fabrik Grunau]. Франц. пат. 1094676, 23.05.55 [Teintex, 1955, 20, № 12, 1011 (франц.)]

Патентуется способ получения моющих средств, заключающийся в защите реакционноспособных групп радикала жирной к-ты, входящей в состав альбуминоида, ацетилированием ангидридом низшей к-ты (напр., уксусным ангидридом) и конденсации ацетилированной к-ты после выделения ее в свободном состоянии с окисью этилена, получаемого in situ из таких соединений, как этиленхлоргидрин. Е. Кабошина

9467 П. Способ получения поверхностноактивных веществ. Шваленберг (Verfahren zur Herstellung von oberflächenaktiven Stoffen. Schwalenberg Albert) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 12328, 18.12.56

Способ получения поверхностноактивных негигроскопичных в-в конденсацией ароматич. аминов с высокомолекулярными алкилсульфохлоридами заключается в том, что р-цию проводят по стадиям в присутствии катализатора, напр. пиридина (I), в нейтр. водн. суспензии и затем обычным образом сульфонируют. Пример. К 51 *г* анилина при 20° добавляют 137 *г* алкилсульфоновой к-ты (II) и 25 *мл* воды и 0,5 *г* I. Смесь при перемешивании медленно нагревают до 70° и при этой т-ре некоторое время перемешивают. После этого реакционную смесь, не охлаждая, нейтрализуют разб. р-ром NaOH и добавляют 68,5 *г* II. Смесь снова некоторое время перемешивают при 70° и затем нейтрализуют NaOH. Таким путем производят ступенчатое добавление II к реакционной смеси. Готовый продукт конденсации для удаления избытка анилина промывают разб. HCl и водой и сушат при 50—60° в вакууме. 148 *г* сухого продукта смешивают с 30 *г* смеси углеводородов с 12—18 атомами C, полученных из CO и H_2, и при 20—25° при перемешивании сульфонируют 32 *г* хлорсульфоновой к-ты, добавляемой каплями. Образующийся при этом газ удаляют пропусканием сухого воздуха. Полученный продукт смешивают с 210 *мл* воды и 80 *г* метанола и при нагревании до 50—60° отделяют от углеводородов. Водн. метанолсодержащий р-р нейтрализуют 100 *г* 15%-ного NaOH и центрифугируют. После обезвоживания получают 124 *г* негигроскопичного поверхностноактивного продукта. Б. Энглин

9468 П. Производство моющих и смачивающих средств из олефинов. Гарнер, Шорт (Manufacture of detergents and wetting agents from olefins. Garner Philip J., Short Henry N.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 512112, 19.04.55

Патентуется способ произ-ва алкилсульфатов взаимодействием фракции олефинов C_8—C_{18}, получаемых крекингом парафина, с 90—100%-ной H_2SO_4. На 1 моль олефинов расходуется 0,6—1,2 моля H_2SO_4. Сульфирование проводят в течение 1—20 мин. при т-ре от —10 до 25°. Продукты р-ции нейтрализуют NaOH, отделяют водн. слой, содержащий алкилсульфат натрия, от слоя, содержащего непрореагировавшие олефины и спирты с 8—10 атомами C, парафин и полимеры олефинов. Дистиллируют последнюю фракцию, отгоняя олефины и спирты с 8—18 атомами C от высококипящих компонентов смеси. Обрабатывают олефины и спирты при 250—400° в присутствии дегидратирующего катализатора (глинозема) для превращения спиртов в олефины с тем же числом атомов C. Продукты дегидратации сульфируют и нейтрализуют; получают алкилсульфаты натрия. Дегидратацию можно вести при пониженном давлении в присутствии активированной окиси алюминия с подачей пара (10—20% от веса загрузки). Ф. Неволин

9469 П. Процесс приготовления моющих композиций. Корпи, Уайт (Process for preparing detergent compositions. Corpi Edwin O., Whyte David D.) [The Procter and Gamble Co.]. Пат. США 2742435, 17.04.56

Алкилариловые соединения, содержащие $\geqslant 8$ атомов C в алкильной цепи, сульфируют с таким расчетом, чтобы по завершении р-ции сульфирования в массе оставалась H_2SO_4 с конц-ией 90—99%. К сульфированной массе добавляют низкомолекулярный одноатомный спирт (метиловый, этиловый, изопропиловый), содержащий $\leqslant 6$ атомов C в цепи, который сульфируется за счет избыточной к-ты в массе. Последнюю нейтрализуют и высушивают. Наличие сульфатов низкомолекулярных спиртов (2—6% по отношению к готовому продукту) предохраняет готовый продукт от слеживания и комкования. Пример: Алкилбензол, большая часть которого состоит из додецилбензола, сульфируют олеумом, содержащим 10—25% свободного SO_3, в результате чего после сульфирования отработанная H_2SO_4 имеет конц-ию 96—99%. Этой к-той затем сульфируют изопропиловый спирт, который вводят в кол-ве 2,4 и 7% от веса готового продукта. Т-ра сульфирования низкомолекулярных спиртов поддерживается $< 50°$, время р-ции 20—30 сек. Остаточная H_2SO_4 нейтрализуется щелочью, нейтрализованный продукт высушивают, получая гранулированный порошок. Последний хранился в картонных пакетах при 32° и 80% относительной влажности. Осмотр пакетов через различные промежутки времени показал, что наилучшие результаты в отношении предохранения от слеживания порошка получают при добавлении 7% изопропилсульфатов и 4% этилсульфата. Ф. Неволин

См. также: Разделение высших жирных кислот и их глицеридов хроматографией на бумаге 7675. Определение оксистеариновых к-т хроматографией на бумаге 7676. Шерстяной воск 8105

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

9470. Производство сахара из сахарной свеклы. Матс (Hoe verkrijgt men suiker uit beetwortelen? Maats Christian Samuel), Cacao, chocolade, suikerwerken, 1955, 23, № 4, 111—113, 115—117, 119 (голл.)

9471. Вопросы кристаллизации сахарозы. X Международный конгресс по переработке продуктов сельского хозяйства (Мадрид, июнь 1954). Каваллаpo, Мантовани (Quelques aspects de la cristallisation du saccharose. X-me Congres International des industries agricoles (Madrid, Juin 1954) Kavallaro L.,

Mantovani G., Sucrerie belge, 1954, 74, № 5-6, 140—141 (франц.)

9472. Влияние формы диффузоров на выщелачивание свекольной стружки. IV. Славичек (Vliv tvaru defuséru na vyluhování IV. Slaviček Emil), Listy cukrovarn., 1955, 71, № 1, 14—16 (чешск.; рез. русск., англ.)

Приведен расчет потерь сахара в жоме при выщелачивании стружки в диффузоре с вставленным внутрь конусом для улучшения циркуляции сока. Установлено, что потери сахара в таком диффузоре на 10% выше по сравнению с идеальным диффузором. Повышенные потери можно компенсировать увеличением откачки сока менее чем на 2%. Различная другая форма диффузоров практически не ухудшает высолаживания стружки. Ч. III см. РЖХим, 1953, 5790. Е. Ш.

9473. Новый сокодобывающий аппарат непрерывного действия «J-диффузия». Оплатка (Nouvel appareil de diffusion en continu: la diffusion dite «J». Oplatka G.), Inds. aliment. et agric., 1956, 73, № 7—8, 527—532 (франц.)

См. также РЖХим 1955, 53908; 1957, 62356

9474. Новый аппарат для непрерывной диффузии — «J-диффузия». Лорян (Un aparat nou de difuzie continuă; aparatul «J». Lorean M.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 12, 12—13 (рум.)

См. также РЖХим, 1957, 62356.

9475. Микро-фильтр для изучения фильтрационной способности диффузионного сока, обработанного основным уксуснокислым свинцом и нефильтрованного сока 1-й сатурации. Андерссон, Аск (A micro-filter for experiments with raw juice, where precipitation was formed by adding basic lead acetate, and with first carbonation sludge juice. Andersson G., Ask W., Socker Handl. 2, 1956, 12, № 15, 173—187, ill.) (англ.)

Исследована фильтрационная способность диффузионного сока, полученного на обычной диффузионной батарее при различной т-ре (75—95°) и на непрерывно действующем ротационном диффузионном аппарате «PT». Опыты показали хорошую воспроизводимость результатов и преимущества нового, хотя и более сложного, микрофильтра по сравнению с микрофильтром Дедека — Иванченко и определением коэф. фильтрации по Бригель — Мюллеру. Г. Бенин

9476. Физико-химическое исследование очистки свекловичного сока (I). Электроосмотический метод определения электрокинетического потенциала суспензоидов нефильтрованного сатурированного сока. Кон, Вашатко (Fyzikálno-chemické štúdium epurácie repnej štavy (I). Elektroosmotická metóda stanovenia elektrokinetického potenciálu s suspenzoidov kalnej saturovanej št'avy. Kohn R., Vašátko J.), Listy cukrovarn., 1956, 72, № 8, 175—179; Chem. zvesti, 1955, 9, № 10, 589—603 (словац.; рез. русск., нем.)

Исследование вели на установке из двух стеклянных, изогнутых коленом, трубочек и диафрагмы. Исследуемую суспензию фильтровали, чистый фильтрат наливали в изогнутые трубочки, а осадок набивали в стеклянную трубочку, концы которой были закрыты пористыми пластинками и которая служила диафрагмой. В качестве электродов были взяты две платиновые проволочки. Установку помещали в водяной термостат. Напряжение на диафрагме устанавливали как произведение сопротивления диафрагмы и силы тока. Сопротивление измеряли, заменив чистый р-ритель в изогнутых трубках ртутью. Электроосмотич. переход жидкости определяли по продвижению мениска в капилляре. Установлено, что поверхностная проводимость в капиллярах диафрагмы у грубодисперсных диафрагм (напр., у $CaCO_3$ с размером зерна 5—10 μ) при конц-иях р-ров > 0,005 н. $Ca(OH)_2$ весьма незначительна. При более низких конц-иях она резко возрастает. У мелкодисперсных диафрагм (размер зерна 1—1,8 μ) при конц-иях выше, чем 0,01 н. $Ca(OH)_2$, поверхностная проводимость незначительна, но уже при конц-иях 0,001 н. она в 5 раз выше проводимости используемого р-ра. Установлена зависимость повышения т-ры диафрагмы от приложенной мощности электрич. тока. Относительная ошибка определения электрокинетич. потенциала, которая определена при помощи воспроизведения отдельных измерений, была ±7%; у среднего нескольких измерений от ±2% до ±3%. Б. Адамец

9477. Лабораторные опыты обесцвечивания жидкого сока активированным углем. Бирк-Енсен (Decolourising thin juice with activated carbon in laboratory tests. Birch-Iensen A.), Socker., 1956, Handl. 2, 12, № 11, p. 105—118) (англ.)

Детально описаны постановка и результаты лабор. опытов по обесцвечиванию активированным углем (У) жидкого сока, получаемого в свеклосахарном произ-ве (после дефекосатурации диффузионного сока). Сопоставлены два способа обработки сока У — фильтрация сока через слой У и добавление У к соку при перемешивании с последующим отделением У фильтрацией; изучены различные методы определения и выражения цветности сока с применением фотометра Пульфриха, спектрофотометра Бекмана и колориметра Цейса; устанавливалось влияние на эффект обесцвечивания: продолжительности контакта сока с У, фракционной обработки сока У, плотности сока (14, 28 и 56% сухих в-в), добавления соды или SO_2, качества различных марок У (норит «supra», норит «supra B», норит «SB», норит «MH», карборафин «D»), кол-ва добавляемого У, регенерации У. Г. Бенин

9478. Новый метод проведения процесса кристаллизации. Врис (A scientific crystallization process. Vries G. H. de), Sugar, 1957, 52, № 4, 27—30, 58—61 (исп.)

Автором предложен новый, проверенный в полузаводских условиях способ кристаллизации применительно к условиям з-дов, выпускающих белый сахар; способ не требует варщиков высокой квалификации. Густой сироп, полученный в многокорпусной выпарке с содержанием ~ 60% сухих в-в, выпаривают в концентраторе до 85% сухих в-в. Питание концентратора производят через сборник и уровнемер, поддерживая в аппарате постоянный уровень сиропа. Сгущенный сироп насосом непрерывно подают в смеситель, в который через дозировочное устройство вводят кристаллич. массу (затравку). Насос сблокирован со сборником, с изменением уровня может изменяться число оборотов насоса. Конц. сироп с затравкой мелких кристаллов затягивается в вакуум-кристаллизатор, имеющий 10 отделений. В каждом отделении поддерживают при помощи конденсаторов соответствующее давление, уменьшающееся от первого (42 *см* рт. ст. и т-ра массы 98°) до десятого отделения (7 *см* рт. ст. и т-ра массы 55°). За счет самоиспарения и теплоты, выделяющейся при кристаллизации сахарозы, содержание сухих в-в в утфеле после прохождения всех отделений кристаллизатора достигает 91,5%. Длительность процесса кристаллизации 75 мин.; максим. коэф. пересыщения 1,2. Утфель из отделения в отделение передвигается за счет разности давлений и сифонных переходов. Готовый утфель из последнего отделения с требуемым размером кристаллов поступает по барометрич. трубе в кристаллизатор для быстрого охлаждения и дальше подается утфеленасосом в центрифуги. Весь процесс кристаллизации автоматизирован. Г. Бенин

9479. О максимальной вязкости утфеля. Келли (The maximum viscosity of massecuites. Kelly F. H. C.), Internat. Sugar J., 1957, 59, № 700, 92—93 (англ.)

На основе ур-ний, дающих возможность определить падение давления и скорость прохождения жидкости через поры слоя твердых частиц, выведена зависимость между содержанием кристаллов сахара в утфеле и его текучестью. При уд. весе маточного сиропа 1,45 утфель теряет текучесть при содержании кристаллов 48% к объему утфеля. Г. Бенин

9480. **Выработка сахара, пригодного для бестарной транспортировки и хранения насыпью. Уэбр** (Technique for bulk sugar manufacture. Webre Alfred L.), Sugar, 1957, 52, № 4, 31—33 (англ.)

Для бестарной транспортировки и хранения насыпью сахар-сырец должен иметь кристаллы единообразных размеров (1,05 *мм*), возможно низкую влажность (0,35%) с миним. содержанием несахаров и т-ру, близкую к т-ре окружающего воздуха. Для получения такого сахара рекомендуется применять двухпродуктовую схему с варкой утфеля 2-го продукта из массы, содержащей кристаллы сахара 0,24 *мм* и с варкой утфеля 1-го продукта «с напуском» в 2 приема с промежуточным наращиванием кристаллов до 0,506 *мм* и 0,730 *мм* и с окончательным выпуском сахара с кристаллами 1,05 *мм*. Приведены 2 схемы и результаты подсчета материального баланса при работе по рекомендуемому способу Г. Бенин

9481. **Современная техника рафинирования сахара. Поль** (État actuel de la technique du raffinage du sucre dans le monde. Paul Jacques), Inds aliment et agric., 1956, 73, № 2, 77—83 (франц.)

Рассмотрено применение животного и костяного угля в различных странах для рафинирования сахара. Для определения качества костяного угля разработана методика анализа. Приведены результаты изучения физ. свойств костяного угля; изучены абсорбция редуцирующих сахаров, влияние на адсорбционную способность величины зерен угля. Установлены хим. свойства костяного угля при его регенерации. Начало см. РЖХим, 1957, 28887. Г. Таращанский

9482. **Некоторые вопросы влияния на работу рафинадных заводов качества воды, используемой для технологических целей. Брагинская Б. М., Молчадский М. Т.**, Сахарная пром-сть, 1957, № 3, 46—47

Высказывается предположение, что для предварительной обработки воды, идущей на технологич. нужды рафинадных з-дов, может оказаться целесообразным проводить очистку воды ионитами в натронном цикле (натрий — катионирование). При подогревании воды до высокой т-ры с подщелачиванием содой, по опыту Одесского з-да, жесткость воды уменьшается в 3 раза. Однако для улучшения pH сиропов рекомендуется не увеличивать кол-во добавляемой в воду соды, а улучшать регенерацию костяного угля. Для контроля жесткости промывочной воды и установления конца промывки фильтров, после термич. регенерации костяного угля предлагается определять жесткость комплексометрич. методом. Г. Бенин

9483. **Рафинирование тростникового сахара-сырца. Лаудон** (Refining raw cane sugar. Laudon Axel, Socker, 1956, Handl. 2, 12, № 10, pp. 91—104 (англ.)

Рассмотрены разные способы переработки тростникового сахара-сырца (СС) на рафинадных з-дах: 1. СС растворяют и многократной перекристаллизацией получают рафинированный песок; способ дорогой, сопряжен с разложением сахарозы и не применяется, 2. СС растворяют и клеровку (К) очищают при помощи костяной крупки. Из-за дороговизны и примитивности метод вряд ли сохранился. 3. СС растворяют и К обрабатывают CaO и CO_2. При такой работе требуется приготовлять К низкой плотности; способ широкого распространения не получил и применяется в отдельных случаях. 4. По повсеместно применяемому способу СС аффинируют и К получают путем растворения в воде аффинированного сахара. К очищают одним из следующих способов: 1. К фильтруют с кизельгуром (или с целлюлозой, или с осажденным мелом) и обесцвечивают костяной крупкой (КК) или активированным углем (АУ). 2. К обрабатывают фосфорной к-той и CaO и обесцвечивают КК или АУ. 3. К очищают фосфорной к-той, CaO и гипохлоритом. 4. К обесцвечивают АУ и SO_2. 5. К обрабатывают CaO, CO_2 и SO_2. 6. К обрабатывают CaO, CO_2 и КК или АУ. Обращается внимание на необходимость тщательного проведения аффинации и даются практич. рекомендации по оптимальным значениям pH, т-ры и плотности К при очистке и обесцвечивании по различным вариантам. Г. Бенин

9484. **Переработка румынских диатомитов и возможности их использования. Калман, Ропчану, Крянге, Зорио, Будич** (Prelucrarea diatomitelor romineşti şi posibilită tile lor de utilizare (Date preliminare). Kalman A., Ropceanu F., Creangă Laura, Zorio N., Budici Georgetta), Rev. chim., 1957, 8, № 3, 158—161 (рум.; рез. русск., нем.)

Приведен хим. состав и указаны различные применения диатомитов, особенно в качестве фильтрационных материалов в сахарной и хим. пром-стях. М. Гарденин

9485. **Применение фильтрпрессной грязи тростниковосахарных заводов для удобрения. Самюэлс, Ландрау** (Filter-press cake as a fertilizer. Samuels George, Landrau Pablo, Jr), Sugar J., 1957, 19, № 12, 18—19, 79 (англ.)

Рассмотрены физ. и хим. состав фильтрпрессной грязи, ценность ее как удобрения и способы применения. М. Гарденин

9486. **О возможностях использования меласс доброкачественностью 45—50 единиц. Мёбес, Винингер** (Bericht über die Nutzungsmöglichkeiten von Rübenmelassen der Reinheit 45 bis 50. Moebes E., Wieninger L.), Zucker, 1955, 8, № 8, 170—171 (нем.)

Опытами использования меласс, полученных при очистке соков ионитами, с заменой большей части содержащихся в соках ионов K и Na на ионы Ca, установлена пригодность их для переработки на спирт (выход спирта до 21% к весу мелассы), а для кормовых целей они оказались более пригодными, чем мелассы, получаемые по обычной схеме, вследствие удаления большей части K, нежелательного в кормах. Л. Шапиро

9487. **Содержание сажи в высушенном жоме. Балла** (A szárított répaszelet koromtartalma. Balla Ferenc), Cukoripar, 1956, 9, № 6, 125—126 (венг.)

Исходя из содержания мышьяка в венгерских углях, можно определить обогащение продукта мышьяком за счет сажи. При этом содержание сажи (x) определяется по ф-ле: $x = s(c - a)/(b - a)$, где s — содержание сухих в-в в жоме, c — зольность высушенного жома на 100 *г* сухих в-в, a — зольность свежеотжатого жома, b — зольность сажи. Г. Одкович

9488. **Исследование технологических процессов сахарного производства при помощи радиохимии. Хёрнинг** (Betrachtungen zur Anwendung der Radiochemie in der zuckertechnischen Forschung. Hörning H.), Z. Zuckerind., 1957, 7, № 5, 216—218 (нем.; рез. англ., франц.)

Кратко изложены принципы радиохимич. измерений, описано оборудование для их проведения и характеризованы радиоактивные изотопы, наиболее пригодные как индикаторы. Эти методы исследования позволяют выявить р-ции и их механизм, протекающие в отдельных стадиях сахароварения, и повысить точность аналитич. определений. Н. Гарденин

9489. **Определение поверхностноактивных веществ в соках и клеровках полярографическим методом. Шульц** (Oznaczanie substancji powierzchniowo — aktywnych w sokach i klarówkach metodą polarograficzną. Szulc Jan), Gaz. cukrown., 1956, **58**, № 12, 295—297 (польск.)

Полярографический метод применяется для контроля хода очистки густых соков (ГС) и клеровок (Кл) активированным углем (I) и инфузорной землей (II). Содержание поверхностноактивных в-в (ПАВ) оценивают на основании величины *PT*, т. е. степени подавления кислородного максимума (КМ). $PT = (h_S - h/100)/h_S$, где *h* — высота КМ в исследуемом р-ре, h_S — в стандартном р-ре. Стандартный ГС: 200 *г* полярографически чистого рафинада растворяют в 200 *мл* редистил. воды, прибавляют 6 *г* карборафина и 12 *г* II, размешивают, через 90 мин. фильтруют. Исследования проводят в 0,004 н. K_2SO_4 с пробами 13 *мг* ГС (или 26 *мг* Кл) в 100 *мл* р-ра. Положено, что *PT* стандарта равен 0, *PT* ГС или Кл, подавляющих КМ полностью, —100, а также, что зависимость между содержанием ПАВ и степенью подавления КМ линейная. Эффект очистки при помощи I и II E_{PT} выражают зависимостью: $E_{PT} = (PT - PT_1) \cdot 100/PT_0$, где *PT* относится к Кл до очистки, PT_1 — после очистки. На з-де получают E_{PT} от 34 до 50%, в лаборатории до 60%.

J. Chodkowski

9490. **Нефелометрический метод определения инвертированного сахара в сахаре-песке и рафинаде. Козакевич** (Nefelometryczna metoda oznaczania inwertu w krysztale i rafinadzie. Kozakiewicz Tadeusz), Gaz. cukrown., 1956, **58**, № 12, 299—301 (польск.)

Определение инвертного сахара (I) в присутствии сахарозы (II) состоит в восстановлении 2-валентной ртути (HgJ_2) до одновалентной (Hg_2J_2) в щел. среде. 10 *мл* 1 н. NaOH разбавляют 50 *мл* воды и нагревают до т-ры 55°, прибавляют 20 *г* исследуемого сахара-рафинада (содержащего $\leqslant 8$ *мг* I; в случае более высокого содержания отвешивают соответственно меньшую навеску и дополняют до 20 *г* чистой II). Охладив до 45°, прибавляют 10 *мл* р-ра HgJ_2 в KJ (10 *г* HgJ_2 и 10 *г* KJ в 1 *л* воды) и помещают в термостате при 25° на 20 мин. Смесь дополняют водой до объема 100, 250, 500 или 1000 *мл* и, перемешав, проводят измерение в нефелометре или в цилиндре Генера. J. Młodecka

9491. **Определение микрофлоры в мелассе. Бурешова, Ржах** (Zjištování mikroflory v melase. Burešová Božena, Řach Pavel), Kvasný průmysl., 1957, **3**, № 7, 152—155 (чешск.; рез. русск., нем., англ., франц.)

Описана методика работ и результаты микробиологич. исследования чехословацких мелласс (М) произ-ва 1955—1956 г. В 18 образцах М на М. П. А. было установлено (в 1 *г*) общее кол-во организмов 6100—54 000; на дрожжевом агаре с 4% сахарозы оказалось 2500—3800 микробов. В 8 пробах М для дрожжевых з-дов установлено 800—7800 кислотообразующих бактерий (на солодовом агаре с $CaCO_3$) и от 900 до 21 500 (на агаре с бромкрезолпурпуром). Особо освещена методика работы и результаты по колич. определению бактерий М, восстанавливающих нитраты в нитриты.

Н. Баканов

9492. **Состав мелассы и соотношение между доброкачественностью ее и органическим коэффициентом. Диас-Агирречe** (La composicion de las melazas y los agotamientos. Diaz Aguirreche Fernando), An. bromatol., 1956, **8**, № 3, 275—284 (исп.; рез. англ.)

Приводится состав мелассы различных стран и устанавливается зависимость между доброкачественностью и органич. коэф., содержанием золы, азота, органич. в-в и другими элементами несахаристого комплекса. Даются некоторые соображения по истощению мелассы и теории патокообразования. Г. Бенин

9493. **Расчет и расчетная схема варки сахара и промежуточных продуктов. Терек** (Proračun i računska analiza šema kuvanja šećerovina u proizvodnji šećera. Terek Ljudevit), Tehnika, 1955, **10**, № 7, 1081—1081—1088 (сербо-хорв.)

9494. **Методы расчета органических коэффициентов и сравнение свойства различных продуктов свеклосахарного производства от очищенного сока до мелассы. Диас-Агирречe** (Sobre el cálculo de los coeficientes orgánicos y su comparacion en los distintos productos de fabricación a partir del jarabe, en las azucareras de remolacha. Díaz Aguirreche Fernando), An bromatol., 1956, **8**, № 3, 267—273 (исп.; рез. англ.)

9495. **Рециркуляция сока на современном тростниковосахарном заводе. Сторрар** (Recirculating of juice in the modern mill. Storrar T.), Sugar J., 1957, **19**, № 12, 74—75 (англ.)

Рассмотрены различные варианты работы станции по извлечению сока из тростника прессовым способом с рециркуляцией сока между отдельными группами вальцев, с приспособлением для отделения мелких кусочков дробленого тростника и применением незабивающихся насосов. Г. Бенин

9496. **Изучение при помощи катафореза структуры коллоидных веществ сока сахарного тростника и их влияния на окраску сока. Гхош** (Kataphoretic studies on the structure of cane juice colloids and its relation to juice coloration. Ghosh D. N.), Indian Sugar, 1957, **6**, № 11, 685—686, 688—690 (англ.)

U-образную трубку диам. 12,5 *мм* и длиной 150 *мм* каждого колена заполняли соком и помещали два платиновых электрода, подключенных к сети постоянного тока с напряжением 110 *в*. Опыты показали, что в колене с анодом происходит разделение сока на два слоя, причем пограничный слой постепенно перемещается к катоду, приобретая более темную окраску. pH сока у анода 4, а у катода ~9. Кислый сок, взятый у анода, нейтрализовали CaO, смешивали с нейтрализованной суперфосфатом порцией сока, взятой из колена с катодом, смесь (pH 6,8) кипятили и фильтровали; фильтрат концентрировали до содержания 70% сухих в-в. Выяснилось, что хотя доброкачественность сока повышалась на 2 ед., но из-за повышенной цветности сиропа, некоторого разложения сахарозы у анода и большого расхода электроэнергии (140 *квтч* вместо 20 *квтч* при электролизе на единицу тростника) метод очистки сока при помощи катафореза себя не оправдывает. Опыты с катафорезом и электролизом сока позволили уточнить природу кол. в-в сока и предложить способ электролитич. очистки с применением железных электродов. В частности, высказано предположение, что коллоиды сока являются комплексным соединением пектиновой к-ты и антоцианидина. Г. Бенин

9497. **Опыты очистки сока сахарного тростника в Пуэрто-Рико. Смит, Санчес-Ниевия, Колон, Колл** (Purification of Puerto Rican sugar cane juices. Smith B. F., Sanchez Nievia F., Colon L. F., Coll E. E.), Sugar J., 1957, **19**, № 12, 20—21, 58—61 (англ.)

Проведенные в полузаводском масштабе опыты очистки сока ионитами показали, что реверсивная схема (сильноосновной анионит (IRA-410) — слабокислотный катионит (IRC-50) — смесь равных частей слабоосновного (A-2) и сильноосновного (IRA-410) анионита) дает лучшие результаты по сравнению с применением в одном слое смеси ионитов (катионита

амберлайт IRC-50 и анионита амберлайт IRA-410). В последнем случае увеличивается расход реагентов для регенерации и сахар получается с большей цветностью и с повышенным содержанием золы. При пропускании 133 *л* сока по реверсивной схеме за один цикл через 3 колонки, загруженные соответственно 13,5, 9,5 и 11 *л* смолы, и высолаживании водой до содержания в последней порции промоев сухих в-в 0,4—0,5% доброкачественность очищ. сока повысилась на 6,9 ед.; удалено зольных элементов 93,9% и азотистых в-в 88,1%, что, по расчетам, увеличивает выход сахара на 0,8% к весу тростника. Г. Бенин

9498. Перекачка сока с неотделенными частицами тростника. Нерс (The pumping of unscreened cane puice. Nurse H. C.), J. A. S. T. Journal, 1954, 17, 53—56, discuss. 57 (англ.)

Описываются устройства по перекачке сока (используемого для процесса мацерации) как без отделения мелких кусочков дробленого тростника, так и с отделением их при помощи различных ловушек. Г. Бенин

9499. Вибрационные сита для тростниковосахарного сока. Марш (Vibrating screens for mill juices. Marsh Milton C.), Indian Sugar, 1957, 6, № 12, 744—746 (англ.)

Для отделения из сока мелких кусочков дробленого тростника или багассы рекомендуется применять вибрационные сита с большой частотой колебаний и миним. эксцентриситетом. Г. Бенин

9500. Использование багассы для производства бумаги и кормов в Индии. Поддер, Ленц, Чатурведи (Utilization of bagasse for paper and cattle feed manufacture in India. Podder V., Lenz K., Chaturvedi H. S.), Sugar News, 1957, 33, № 2, 67—69, 84 (англ.)

Проведено сравнение использования багассы для сжигания в котельной, для бумажного произ-ва и для приготовления кормов. М. Г.

9501. Изучение кинетики удаления ацетильных групп из свекловичного пектина в щелочном растворе. Каталан, Каталан (A kinetic investigation of the removal of acetyl groups from beet pectin in alkaline solution. Catalán M., Catalán M., Mr., Socker handl. II, 1956, 12, № 4, pp. 21—27, ill.) (англ.)

Исследовалось в лабор. условиях влияние pH и т-ры щел. р-ра на степень удаления из пектина ацетильных групп (АГ). Содержание АГ в пектине составляло 2,16% к весу сухих в-в; приготовляли р-р 14 *г* пектина в 400 *мл* воды и буферный р-р (47,383 *г* $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ и 1,902 *г* KH_2PO_4 в объеме 300 *мл*), к которому добавляли различное кол-во 0,1 н. р-ра NaOH. Оба р-ра выдерживали 1 час на водяной бане при постоянной т-ре и затем смешивали в сосуде с мешалкой. Через определенные интервалы отбирали пипеткой 50 *мл* смеси и переводили их в колбу с 300 *мл* спирта (96%) при энергичном перемешивании. Через 0,5 часа осадок отфильтровывали, трижды промывали 96%-ным спиртом, затем абс. спиртом и эфиром. В высушенном (в эксикаторе под вакуумом) осадке определяли содержание АГ методом Пиппен, Мак-Греди и Оуэнса. Опыты, которые проводились при 49,9; 59,8 и 50,5° и при pH 8,02—9,02 в начале гидролиза, показали, что за первые 6 и 24 часа содержание АГ в осадке уменьшается, но не столь быстро, как это имеет место при дальнейшем выдерживании смеси еще в течение 24 час. Содержание золы в осадке не изменяется, а содержание органич. в-в уменьшается незначительно по сравнению с уменьшением содержания АГ. Г. Бенин

9502. Получение и характеристика пектатов натрия из свекловичной стружки. Дёйель, Аньяш-Вейс, Зольмс (Otrzymywanie pektynianów sodowych z wyslódków buraczanych i ich charakterystyka. Deuel H., Anyas—Weisz L., Solms J.), Gaz. cukrown., 1956, 58, № 5, 110—112 (польск.) См. РЖХим, 1955, 39122

9503. Лактоза и ее применение в пекарском деле. Ригер (Lactose. A versalite sugar for the baker. Reger Joseph), Baker's Digest, 1957, 31, № 2, 61—63 (англ.)

Описаны технологич. схема получения кристаллич. лактозы из сыворотки и физ. и хим. свойства ее. Отмечается, что чистая лактоза должна содержать ⩾ 98,0% моногидрата, не более 1,5% воды; 0,3% белковых в-в; 0,4% золы; 0,25% жира; не должно быть декстрозы, сахарозы, декстрина и крахмала. Растворимость лактозы (в *г*) в 100 *мл* воды в зависимости от т-ры составляет: при 0° 5,0; 15° 7,1; 25° 8,6; 39° 12,6; 49° 17,8; 64° 26,2; 89° 55,7. Рассмотрены свойства лактозы и ее значение при изготовлении разнообразных пекарских изделий (сладость, аромат, способность к окрашиванию, питательность и др.). Г. Бенин

9504. Подготовка белого сахара для хранения насыпью в силосных башнях. Швейтер (Preparing white sugar for silo storage. Schweiter Arthur), Sugar, 1957, 52, № 5, 26—27 (англ.)

Сообщается, что белый сахар, обработанный на сахарных з-дах на противоточной турбосушилке и холодильнике в одном агрегате системы Бюттнера, пригоден для хранения насыпью в силосных башнях. В случае большой начальной влажности сахара рекомендуется предварительно высушивать сахар, снижая содержание влаги в сахаре с 1,5—2,0% до 0,2%; в турбосушилке влажность сахара доводится до 0,02% с одновременным охлаждением до 28°. Г. Бенин

9505. Механизация транспортировки и хранения сахара насыпью в Пуэрто-Рико. Гудуин (Bulk sugar handling system at Guanica. Goodwin Robert F.), Sugar J., 1957, 19, № 12, 46—47 (англ.)

Описано устройство по механизированной транспортировке сахара-сырца в склад и заборе его для погрузки в пароходы насыпью. На з-де в Пуэрто-Рико применяют систему пассовых транспортеров, ковшевые погрузчики и ленточные весы. Производительность устройств при погрузке сахара достигла 500 *т* в час. Г. Бенин

9506. Хранение сахара. Диден (Storage of sugar. Dieden B. Socker, 1957, Handl. 2, 13, № 2, p. 15—29) (англ.)

Обзор конструкций складов, применяемых для бестарного хранения сахара-сырца и белого рафинированного сахара, начиная с 1916 г. и до последней конструкции силосных башен системы SSA-Weibull. Описаны также условия, обеспечивающие нормальное хранение сахара в силосах, равно как и устройства по механизированной загрузке и разгрузке их. Библ. 6 назв. Г. Бенин

9507. Определения доброкачественности пищевых смешанных сиропов. Хейдт (Die Problematik der Reinheitsgradbestimwung von Mischsirupen. Heydt Günther), Stärke, 1956, 8, № 11, 272—274 (нем.)

Рассмотрено определение доброкачественности сиропов согласно существующих законоположений. М. Г.

9508. Дискуссия по статье Рюквардт «Процессы кристаллизации сахара». Феттер. Ответ автора (Zum Thema: Kristallisation des Zuckers von G. Rückwardt (Diskussion Vetter Roland. — Antwort des Autors). Bäcker und Konditor, 1956, 10, № 5, 10 (нем.)

К РЖХим, 1956, 76570. Дискуссируется вопрос кристаллизации фруктозы и глюкозы из инвертного сахара и из натурального и искусств. мёда. В. Никифорова

См. также: Развитие сахарной пром-сти 6824—6826. Образование монозидов 8076. Приготовление чистой лактозы 8080. Синтез олигосахаридов 8089. Гидрогенолиз углеводов 8077. Р-ции побурения между сахарами и аминосоединениями 8085. Соотношение между уд. оптич. вращ. и разветвлением декстрана 3164Бх. Получение альгиновой к-ты 8994. Новые виды красок для защиты от коррозии в сахарной пром-сти 8410. СВ сахарной пром-сти 8505

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова*

9509. Изучение использования лейцина дрожжами *Saccharomyces cerevisiae* **на полузаводской установке. Спаньер, Томас** (Pilot plant study of utilization leucine by Saccharomyces cerevisiae. Spanyer J. W. Jr, Thomas Alan T.), J. Agric. and Food Chem., 1956, 4, № 10, 866—868 (англ.)

Дрожжи выращивали в ферментерах из нержавеющей стали на среде из глюкозы 1260 *г*, р-ра минер. в-в (содержащего в г/л: KH_2PO_4 0,55, KCl 0,425, $CaCl_2$ 0,125, $MgSO_4$ 0,125, $FeCl_3$ 0,0025, $MnSO_4$ 0,0025) 200 *мл*, дрожжевого экстракта 500 *мл*, культуры дрожжей 300 *мл*, воды 9 *л* при 30° в течение 72 час. Затем дрожжи удаляли центрифугированием, а в жидкой фазе определяли содержание аминокислот методом распределительной хроматографии на бумаге, а также содержание сивушных масел методом перегонки с водяным паром. Установлена линейная зависимость между кол-вом добавленного в среду лейцина и образовавшегося сивушного масла в пределах конц-ии лейцина от 0,2 до 1,8 *молей/л* × 100. Продуктом окислительного декарбоксилирования и дезаминирования лейцина дрожжами является изоамиловый спирт. Исчезновение определенных кол-в лейцина связывают с ассимиляцией дрожжами с образованием азотистых в-в (не белков). В дрожжах найдено 15 аминокислот.
А. Верещагин

9510. Предупреждение перестоя дрожжей при переработке свеклосахарной патоки. Хшановский Ф. А., Спирт. пром-сть, 1957, № 4, 39

Разработан график работы дрожжевого отделения при перестоях з-да. Г. Н.

9511. Исследования по повышению выхода дрожжей в паточно-спиртовом производстве. Скибневский (Badania nad zwiększeniem wydajności drożdży w gorzelniach melasowych. Skibniewski Czesław), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 5, 208—210 (польск.; рез. русск., франц., нем.)

Выявлена возможность повышения выхода дрожжей (Д) на 80% при сохранении обычного выхода спирта при восьмикратном увеличении кол-ва задаваемых питательных в-в и незначительном увеличении кол-ва продуваемого воздуха, по сравнению с практикуемыми в произ-ве нормативами. Более интенсивная аэрация в описанных условиях способствует незначительному повышению выхода Д, однако при этом заметно возрастает кол-во образуемых при брожении альдегидов. Дальнейшее повышение выхода Д в ходе спиртового брожения возможно только при условии значительного снижения конц-ии бражек, что экономически невыгодно, поскольку оно влечет за собой заметное снижение производительности з-да и повышение расхода пара на перегонку. Повышение выхода Д при произ-ве спирта из патоки экономически оправдано только в ограниченных пределах. Г. Ошмян

9512. Применение озонированной воды в дрожжевом производстве. Мельцер И. А., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 8, 44

При произ-ве дрожжей используется установка, обеспечивающая содержание в воде 0,1—0,01 *г/м³* озона. Озонированная вода не содержит бактерий, подъемная сила дрожжей не снижается, стойкость их возрастает, цвет улучшается. Г. Новоселова

9513. Очистка дрожжевых сепараторов. Ольбрих (Zur Reinigung von Hefeseparatoren. Olbrich Hubert), Branntweinwirtschaft, 1957, 79, № 11, 222—224 (нем.)

Даются подробные практич. указания по очистке дрожжевого сепаратора (ДС) и мойке отдельных его частей. Приводится схема и описание простого моечного аппарата, позволяющего сократить длительность промывки деталей ДС. Указывается на необходимость систематич. чистки ДС при периодич. работе. Промывка горячей водой непрерывно действующих ДС на ходу не может заменить обязательную разборку ДС и промывку всех его частей. Г. Ошмян

9514. Микроскопический контроль осахаривания. Махер (Le contrôle microscopique de la saccharification. Macher Lorand), Petit j. brasseur, 1955, 63, № 2544, 318—323 (франц.)

9515. К вопросу о ферментативном расщеплении крахмала при производстве спирта. Деккенброк (Zum Problem des fermentativen Stärkeabbaues im Brennereiprozeß. Deckenbrock Walter), Stärke, 1957, 9, № 2, 34—39 (нем.; рез. англ.)

Методом хроматографии на бумаге изучены процессы расщепления крахмала при затирании и сбраживании пшеничного затора ячменным солодом и грибными препаратами. При осахаривании затора солодом в основном образуется мальтоза (66%), затем трисахарид (вероятно, мальтотриоза (10%)), олигосахариды (20%) и глюкоза (4%); основной процесс расщепления крахмала заканчивается в течение 10 мин. При осахаривании затора грибными препаратами расщепление крахмала идет значительно медленнее с нарастанием кол-ва глюкозы и с уменьшением после достижения максимума кол-ва мальтозы, три- и олигосахаридов. Н. Баканов

9516. Непрерывное спиртовое брожение. Фонсека-Рибейру, Борцани (Fermentação alcoólica contínua. Fonseca Ribeiro Renato, Borzani Walter), Engenharia, 1956, 14, № 166, 17—18 (порт.)

Опыты непрерывного спиртового брожения сусла (10° Bé), содержащего 140 *г/л* редуцирующих сахаров при непрерывном перемешивании мешалкой, делающей 440 об/мин, не дали воспроизводимых результатов о влиянии т-ры, конц-ии, режима питания на время сбраживания сусла при непрерывном способе брожения. Считают, что состояние движения сусла является одним из решающих факторов процесса.
К. Герцфельд

9517. Зависимость между ингибирующим действием масляной кислоты и pH при спиртовом брожении. Хольтегор (The relation between the inhibitory action of butyric acid and pH on alcoholic fermentation. Holtegaard Karen), Internat. Sugar J., 1956, 58, № 692, 221—223 (англ.)

Лабораторными опытами установлено, что при спиртовом брожении вредное влияние масляной к-ты, содержащейся в исходной свекловичной мелассе, может быть устранено путем поддержания оптимального pH сусла. По мере увеличения содержащейся масляной к-ты для завершения процесса брожения в нормальный срок должно увеличиваться и значение pH. При содержании в сусле 0,025% C_3H_7COOH оптимальным оказался pH 4,7, при 0,15—0,50% pH 5,0—5,8; наивысшее содержание C_3H_7COOH в сусле, при котором брожение может быть нормально проведено, составляет 0,75% при pH сусла 6,0. См. также РЖХим, 1956, 73430, 79881. Г. Бенин

9518. Аппаратура для контрольного учета спирта. Павловский А. М., Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 5, 50—54

Описана конструкция и принцип действия контрольного снаряда КСКС-35. Рассмотрены его достоинства и недостатки. Приведена схема снаряда. Г. Н.

9519. Из опыта работы цеха пекарских дрожжей на Ивашковском спиртовом заводе. Гарбар В. Ф., Розенштейн Я. И., Спирт. пром-сть, 1957, № 4, 37—38

Описана технологич. схема произ-ва дрожжей из бражки, получаемой в процессе произ-ва спирта из свеклосахарной патоки. Для сепарирования берут часть бродящего сусла после 3-го перелива при конц-ии его 6—6,5% и содержании спирта $\geqslant$ 7 об. %, что обеспечивает отбор более энергичных дрожжей (0,64—1,4% ослабленных и мертвых клеток). В присутствии 7% спирта исключена усиленная дрожжегенерация. Дрожжи выделяют из бражки путем 2 сепараций и 5 промывок. Получаемые дрожжи имеют влажность 75%, подъемную силу 28—35 мин., кислотность в 1 *мг* CH_3COOH 96—120, хорошо сохраняются 9—10 суток при 4° и соответствуют ГОСТу 171-51. Приведена схема процесса. Г. Новоселова

9520. Двухколонный брагоперегонный аппарат. Дресен (Aparat odpędowy gorzelniczy dwukolumnowy. Dresen), Przem. spożywczy, 1957, **11**, № 5, 220—221 (польск.)

Приведены технич. показатели и схема двухколонного брагоперегонного аппарата для выработки спирта-сырца в соответствии с утвержденными в ПНР нормативами. Производительность перегонной установки 192 *дкл/час*, при диам. колонн 700 *мм*. Г. Ошмян

9521. Исследования мутности сакэ. (1). Метод измерения мутности сакэ. Мори, Кано (清酒の澄明度について. 第1報. 清酒澄明度測定方法. 森太郎, 嘉納芳治), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment Technol., 1957, **35**, № 2, 43—46,5 (японск.; рез. англ.)

Мутность сакэ, пива, вина и уксуса измеряли нефелометром при длине волны 600—650 *мμ*. В качестве стандарта применяли силиказоль, мутность которого заранее определяли (при 10-кратном разбавлении) спектрофотометром (0,0673 при 436 *мμ* и 0,0292 при 546 *мμ*). Г. Ошмян

9522. Об ароматических веществах барды сакэ. I. Извлечение летучих ароматических веществ из барды сакэ. 2. Подразделение и идентификация спиртов методом хроматографии на силикагеле. Хаттори (清酒粕の香氣成分. 第一報. 清酒粕よりの香氣の捕集. 第二報. シリカゲルカラムのクロマトグラフイーによるアルコール區分の檢索. 服部行彥), 科學研究所報告 Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1955, **31**, № 2, 137—139, 140—143 (японск.); Abstrs Kagaku-kenkyu-jo hokoku, 1955, **25**, № 7, 7—8 (англ.)

Для извлечения ароматич. в-в подвергали дистилляции 465 *кг* барды сакэ, полученный дистиллят в кол-ве 298,4 *л* экстрагировали эфиром, эфир отгоняли, а полученную ароматич. жидкость фракционированной перегонкой разделяли на 20 фракций и исследовали методом хроматографии на силикагеле. Обнаружены этиловый, *н*-пропиловый, изобутиловый и амиловый спирты. Г. Ошмян

9523. Поточная автоматическая линия ленинградского ликерно-водочного завода. Иошпа Ю. Е., Галасов П. В., Пищ. машиностроение, 1955, № 4, 3—18

Описана поточная автоматич. линия для разлива продукции. Производительность линии 3000 бутылок в 1 час. Приведено 10 рис. Г. Н.

9524. Контроль качества спиртных напитков с учетом их оценки потребителем. Либман, Панетьер (Quality control and consumer testing for distilled alcoholic beverages. Liebmann A. J., Panettiere B. R.), Wallerstein Labs Communs, 1957, **20**, № 68, 27—39 (англ.; рез. франц., исп., нем.)

Предварительное выявление последующей качеств. оценки спиртного напитка потребителем возможно только путем проведения правильно поставленной дегустационной пробы. Экспериментально показано, что триангулярная система дегустации спиртных напитков дает более надежные результаты оценки, чем комбинированная система дегустации. Г. Ошмян

9525. О 6-м конгрессе Европейской пивоваренной конвенции (Копенгаген, 2—7 июня 1957). Комри (European brewery Convention. Sixth Congress, Copenhagen, 2nd—7th June, 1957. Comrie A. A. D.), J. Inst. Brews., 1957, **63**, № 4, 281—286 (англ.)

9526. Научные доклады на конгрессе Европейской пивоваренной конвенции в Копенгагене.— (Les communications scientifiques du Congrès de l'E. B. C. à Copenhague.—, Petit j. brasseur, 1957, **65**, № 2657, 520—525 (франц.)

Приводится изложение докладов: Лунн, Тюгесен, Определение спорообразующих диких дрожжей; Кертис, Кларк, Опыт выращивания дрожжей для пивоварения; Зильберейзен, Влияние железа на поглощение кислорода и образование мути в бутылочном пиве; Ирьон, Шапон, Шапон, Меч, О механизме окисления пива; Уай, Мак-Фарлан, Исследование флавоноидных соединений пива; Краусс, О значении степени мутности конгрессного сусла. А. Емельянов

9527. Европейская пивоваренная промышленность (Швеция, Норвегия, Франция, Люксембург, Швейцария, Италия, ФРГ).— (Die Europäische Brauwirtschaft. (Schweden, Norwegen, Frankreich, Luxemburg, Schweiz, Italien, Deutschland.—), Brauerei, 1957, **11**, № 43-44, 268—301 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

9528. Пиво. Бартон («Beer». Barton G. W.), Mach. Market, 1957, № 2961, 27—29, 36 (англ.)

Краткое описание механизированного пивоваренного з-да в Дублине. А. Емельянов

9529. Разработка более точного метода определения экстрактивности ячменя. Булгаков Н. И., Шмидт Л. Г., Тр. Всес. н.-и. ин-та пивовар. пром-сти, 1957, вып. 6, 50—66

Дано определение понятия экстрактивности (Э) ячменя как максим. кол-ва в-ва, переходящего в р-р при промышленных методах солодоращения и затирания солода, и признано, что существующие методы определения Э не удовлетворяют этим условиям. Определение Э ячменя с предварительным холодным настаиванием ячменной муки с добавлением препаратов ферментов и затиранием по отварочному способу с учетом кол-ва нерастворяющей воды (13,7% в расчете на воздушносухой ячмень) показывает близкое совпадение с данными Э солода, полученными по отварочному методу. Рекомендуется приготовление ферментных препаратов путем фракционированного осаждения водн. вытяжек солода спиртом (50—70%-ным) и метод осаждения сульфатом аммония и спиртом. Этими методами получены препараты с амилолитич. активностью, соответственно 120—158 и 428 и 500 и осахаривающей способностью 168—180 и 612, не снизившие активности при хранении в течение полгода. Приводятся результаты сравнительных анализов Э 9 образцов ячменя по рекомендуемому методу и методу Павловского. А. Емельянов

9530. Значение лаборатории по испытанию соложения ячменя для пивоваренного производства. Мейси (The value of a malting laboratory as an aid to

production. Macey Alan), J. Inst. Bres., 1957, 63, № 4, 306—312 (англ.)

9531. **Активизация прорастания поврежденного и неповрежденного ячменя. Колдуэлл** (Overcoming dormancy in undamaged and damaged barley harvested in 1956. Caldwell F.), J. Inst. Brews., 1957, 63, № 4, 340—344 (англ.)

Из состояния покоя ячмень сорта Проктор урожая 1956 г. был выведен обработкой 50%-ной (по объему) H_2SO_4 при охлаждении до 5° влажного материала в течение 3 дней. Эта же обработка снижает всхожесть механически поврежденных зерен ячменя.

А. Емельянов

9532. **Определение азота в ячмене и солоде. Херон** (Determination of nitrogen in barley and malt. Heron J. R.), J. Inst. Brew., 1957, 63, № 4, 339—340 (англ.)

Исследованы колебание в содержании азота (I) (определенного по методу Кьельдаля) в 6 образцах ячменя и 3 образцах солода в зависимости от степени измельчения зерна. Более крупные частицы ячменя, как показали анализы, содержат больше I, чем тонко измельченные. Напротив, в грубом помоле солода не содержится I. Несмотря на это, при тонком размоле образцов ячменя и солода и соответствующем перемешивании получают более точные результаты при определении I.

А. Емельянов

9533. **Техника в современном солодовенном производстве. II и III. Хопп** (Die technischen Einrichtungen der modernen Mälzerei. II, III. Hopp Karl), Brauwelt, 1957, B97, № 45—46, 799—802; 49—50, 889—891 (нем.)

II. Дано описание пневматич. соложения, растильных ящиков, барабанов, ворошителей. Пневматич. солодовни, по сравнению с токовыми, имеют большие преимущества: затрата рабочей силы значительно ниже, соложение производится круглогодично, не требуется больших площадей для токов, производительность солодовни на одних и тех же площадях увеличивается в 4—5 раз, транспортировка зерна производится пневматически. Качество солода и выход экстракта не уступают солоду, полученному на токах. В последнее время стали применять для увлажнения рощи спец. турбораспылители влаги. Ворошение, которое при 7-дневном ращении должно производиться около 10 раз, проводится без затраты физич. труда при помощи передвижных ворошителей. Переброска производится также механически, подача на сушку — пневматически. Из различных систем растительных аппаратов систему Саладина считают наиболее совершенной. *III.* Описана одноярусная высокопроизводительная солодосушилка, отличающаяся технич. усовершенствованиями, низкой стоимостью и экономичностью по расходу тепла. Слой солода на поверхности решетки составляет 60—80 *см*, нагрузка на один $м^2$ — 300—325 *кг* солода. Т-ра сушки поддерживается автоматически по заданному графику. Приведены сравнительные данные, полученные на практике, по производительности солодовен и сушилок различных конструкций. Часть I см. РЖХим, 1958, 2827.

В. Платонова

9534. **Производственное испытание по использованию хмеля. Вултерин** (Provozní zkoušky s využitím chmelového mláta. Vulterin Vaclav), Kvasný průmysl, 1957, 3, № 4, 79—80 (чешск.)

Приведены результаты производственного испытания метода Салача (повторное применение хмелевой дробины в произ-ве пива). Сравнением различных партий пива, полученных по этому методу и с однократным использованием хмеля, показано, что по хим. составу и по органолептич. оценке качество пива было равноценным. Метод дает экономию 10% хмеля, при этом вдвое уменьшается число трудоемких операций при опоражнивании чанов, по отвозу хмелевой дробины, улучшается санитарное состояние произ-ва и существенно ограничивается загрязнение сточных вод пивоваренных з-дов. Вследствие более полного использования горьких в-в хмеля повышается кормовая ценность дробины.

В. Грживо

9535. **Бактериостатическая активность веществ, входящих в состав смол хмеля. Хаф, Говард, Слейтер** (Bacteriostatic activities of hop resin materials. Hough J. S., Howard G. A., Slater C. A.), J. Inst. Brew., 1957, 63, № 4, 331—333 (англ.)

При помощи простой гемоцитометрич. техники исследовано влияние гумулона, когумулона, адгумулона и различных производных гумулона на рост *Lactobacillus plantarum* и *pastorianus* и *Acetobacter suboxydans*. α-Кислоты показали значительную активность в подавлении роста указанных грамположительных молочнокислых бактерий, но не грамотрицательного азотобактера. Гумулинон и продукты его превращения оказались мало эффективными.

А. Емельянов

9536. **Состав смол хмеля при его созревании и хранении. Говард, Татчелл** (Resin composition of hops during ripening and storage. Howard G. A., Tatchell A. R.), J. Inst. Brew., 1957, 63, № 4, 333—337 (англ.)

Исследованиями состава смол хмеля 2 сортов (Bullion и OR55) установлено, что α- и β-к-ты образуются одновременно на ранних стадиях созревания шишек. Содержание α-к-т в когумулоне и β-к-т в колупулоне увеличивается одновременно, параллельно с увеличением объема шишек и общего содержания смол, и достигает уровня, характерного для сорта и степени созревания. Хотя общее кол-во смол при хранении хмеля снижается, соотношение α- и β-фракций остается без изменения. В некоторых случаях наблюдается, однако, нарушение пропорции коаналогов.

А. Емельянов

9537. **Активированные пивные дрожжи. Ренц** (Aktivované pivovarské kvasnice. Rentz J.), Kvasný průmysl, 1955, 1, № 5, 102—104 (чешск.)

Обзор. Библ. 16 назв.

9538. **Ускорение фильтрации пивных заторов при помощи повышенных температур. Орлинский И. С.,** Тр. Всес. н.-и. ин-та пивовар. пром-сти, 1957, вып. 6, 122—134

Проведено изучение способов фильтрации заторов, применяемых на 4 пивоваренных з-дах, и опыты фильтрации при повышенных т-рах затора (до 100°). Показано, что при затирании стандартного солода и нормальной высоте слоя дробины (30—40 *см*) длительность фильтрации заторов, перекачиваемых в фильтрационный чан при т-ре до 100°, сокращается на 30% и более за счет изменения вязкости сусла и структуры фильтрующего слоя дробины. При работе с плохо растворенным солодом его следует смешивать с хорошо растворенным и устанавливать опытным путем оптимальную конц-ию 1-го сусла для максим. сокращения длительности фильтрации заторов и доведения конц-ии промывных вод до 0,5% к моменту окончания налива сусла в сусловарочный котел. Для полной реализации преимуществ горячей фильтрации промывные воды (конц-ия 4—6%) используют при последующем затирании или проводят доосахаривание в отстойном баке.

А. Емельянов

9539. **О ферментах, участвующих в сбраживании декстрина. Гопкинс, Кулька** (Sur les enzymes qui entrent dans la fermentation de la dextrine. Hopkins R. H., Kulka D.), Petit j. brasseur, 1957, 65, № 2656, 504 (франц.)

Разложение декстринов (I) сусла и пива α- и β-амилазами ограничено наличием α-1,6-связей в их моле-

куле, но I служат пищей некоторых вредных для пивоварения микроорганизмов и сбраживаются *Saccharomyces diastaticus*. Этот вид дрожжей выделяет фермент глюкозамилазу, отщепляющий глюкозу (II) от молекулы I разрывом α-1,4-связей. При этом наряду с II находят трисахарид, имеющий α-1,6-связи в молекуле. *S. diastiticus*, как и культурные дрожжи, выделяет также фермент, разрывающий α-1,6-связи в молекулах амилопектина и I, отщепляя от них боковые цепи, состоящие из 1—3 остатков II. *S. diastaticus* выделяет мальтазу, которая ускоряет сбраживание I глюкозамилазой. В опытах с односпоровыми культурами 2 гибридов *S. diastaticus* установлено различие в скорости сбраживания I в зависимости от присутствия мальтазы. Найдено также, что глюкозамилаза способна к адаптации. При выращивании указанных дрожжей на глюкозопептонных средах в отсутствие полисахаридов выделяется < 1% глюкозомилазы от кол-ва выделяемого в присутствии I. При пересеве на среду, содержащую амилопектин, выделяется ~50% этого фермента. А. Емельянов

9540. О фильтрации пива. Шмидт (Betrachtung zur Bierfiltration. Schmidt H. J.), BLGA Rundschau, 1957, № 4, 111—115 (нем.)

Фильтрацию пива для возможно полного удаления дрожжевой и белковой мути без изменения вкуса и пеностойкости пива необходимо проводить без перегрузки фильтра и толчков. Для этого рекомендуется даже на малых произ-вах устанавливать на пути движения пива спец. приборы и увеличивать фильтрующую поверхность, а также пользоваться бо́льшими емкостями танков, соответствующими дневному разливу. При работе с фильтрмассой эффект фильтрации зависит от тщательной ее стерилизации и правильного прессования. Кизельгуровая фильтрация зависит от равномерности нанесения слоя, качества пластин и состава кизельгуровой смеси. На малых произ-вах не рекомендуется применять двойную фильтрацию через массу ввиду потерь пива. На больших произ-вах следует применять в качестве предварительной фильтрации кизельгур, а для последующей — двойную фильтрацию через массу. Кизельгур экономичнее фильтрмассы в отношении рабочей силы и времени фильтрации, но белки пива фильтрмасса абсорбирует лучше, чем кизельгур. При кизельгуровой фильтрации хороший эффект дают пластины длительного действия, употребляемые 25—20 раз. Для последующей фильтрации успешно применяются стерилизующие пластины (ЕК-или-SC пластины). Р. Залманзон

9541. Опыты по осветлению мутного сусла на сепараторе с выгрузкой осадка на ходу. Сизов М. В., Сильман А. И., Пищ. машиностроение, 1955, № 4, 30—34

Опытами с суслом, полученным с пивоваренного з-да, установлено, что периодич. процесс осветления мутного сусла в фильтрационных чанах может быть заменен непрерывным процессом осветления с помощью сепараторов. Наиболее перспективны сепараторы с периодич. центробежной выгрузкой осадка на ходу без снижения числа оборотов барабана. Г. Н.

9542. Методы обработки пива в Америке при содержании его в подвалах. Профтл (Una revista de los procedimientos practicados actualmente en los cuartos frios en las cervecerias americanas. Prechtl Clement), Wallerstein Labs Communs, 1956, 19, № 65, 119—125 (исп.)

См. РЖХим, 1957, 59429

9543. Белковое помутнение бутылочного пива. Шатава (Bílkovinové zákaly v lahvovém pivě. Šatava), Kvasný průmysl, 1957, 3, № 7, 162—164 (чешск.)

Обзор о составе и свойствах белков пива, сусла и солода и о различных причинах помутнения пива. Н. Баканов

9544. Необычное загрязнение пива в дубовых бочках. Финдли (Unusual contamination of beer in oak casks. Findlay W. P. K.), J. Inst. Brew., 1957, 63, № 4, 337—338 (англ.)

Описан случай обнаружения в пиве постороннего сладковатого запаха вследствие инфекции бочек из иранского дуба грибком *Stereum subpileatum*. Для уничтожения грибка и предупреждения вторичной инфекции предлагается обработка бочек паром. А. Емельянов

9545. Современные методы дегустации с точки зрения мастера-пивовара. Грей (Modern taste testing from the viewpoint of the master brewar. Gray Philip P.), Wallerstein Labs Communs, 1954, 17, № 59, 241—258 (англ.; рез. франц., исп.); Amer. Brewer, 1955, 88, № 4, 60—63 (англ.)

Обзор. Библ. 10 назв. Н. Л.

9546. Значительное улучшение рефрактометрического анализа пива. Бауш (Eine wesentliche Verbesserung der refraktometrischen Bieranalyse. Bausch H.), Lebensmittel-Ind., 1957, 4, № 6, 207 (нем.)

Приведены уточненные ф-лы для вычисления содержания спирта и действительного экстракта в пиве на основании определения рефракции пива погружным рефрактометром и уд. веса пикнометрич. методом. В. Грживо

9547. Применение рефрактометра Меопта в лаборатории пивоваренного завода. Новотный (Použití refraktometru zn. Meopta v pivovarské laboratoři. Novotný Zdeněk), Kvasný průmysl., 1957, 3, № 5, 112 (чешск.)

Установлены коэффициенты (К) для перевода показаний рефрактометра Меопта на показания рефрактометра Цейсса при анализе пива в заводских условиях: для пива крепостью 7° К = 1.070; для пива 10° К = 1.105 и для ≥ 12° К = 1.110. Рефрактометр Меопта регулируют так, чтобы рефракция дистил. воды при 20° равнялась 10,0. Затем устанавливают рефракцию пива при 20° и от полученной величины вычитают 10; разность умножают на соответствующий К, выражая таким образом рефракцию в единицах шкалы рефрактометра Цейсса, после чего производят необходимые вычисления для определения содержания спирта и экстрактивных в-в по общеизвестным ур-ниям. В. Грживо

9548. Иммунохимические исследования пива. Грабер (Etudes immunochimiques sur la bière. Grabar P.), Petit j. brasseur, 1957, 65, № 2653, 460; Brasserie, 1957, 12, № 132, 178—181 (франц.)

Двойная диффузия в желированную среду и иммуно-электрофоретич. метод применены к изучению белковых в-в пива, ячменя, солода, сладкого и охмеленного сусла. Специфичность и высокая чувствительность этих методов позволяют установить изменения в составе белковых в-в в процессе пивоварения. А. Емельянов

9549. Защита внутренних стенок сосудов в пивоварении. Еленич (Unutrašnja zaštita sudova u industriji piva. Jelenič Jernej), Ambalaža, 1957, 4, № 3—4, 83—89 (сербо-хорв.)

Обзор и сравнительная оценка применяемых в пивоваренной промышленности средств для покрытия аппаратуры и резервуаров. З. Лебедева

9550. Применение цистернита для покрытия бетонных и металлических резервуаров в пивоварении. Пантелич (Cisternít-masa za premazivanje betonskih i metalnih rezervoara u pivarskoj industriji. Pantelić Gordana), Ambalaža, 1957, 4, № 3—4, 90—92 (сербо-хорв.)

Цистернит — органич. в-во, химически неактивное по отношению к пиву (полуфабрикату или готовой продукции) и к дезинфекционным средствам, употребляе-

мым в пивоварении; не ядовит; постоянен в температурных условиях технологии пивоварения; легко наносится на бетонные или металлич. резервуары и дает гладкую без пор поверхность. Для покрытия бетонных резервуаров употребляют сперва цистернит I, размягчающийся при 50°, а затем цистернит II, размягчающийся при 78°. Для металлич. поверхностей достаточен лишь цистернит II. З. Лебедева

9551. **Автоматическое устройство для транспорта бочонков на пивоваренном заводе. Хакстафф** (Automatic palletization of kegs. Hackstaff Bruce), Brewers Digest., 1955, 30, № 11, 34—36, 41, 42 (англ.)

Описана организация внутризаводского транспорта бочонков с применением спец. площадок. Автоматич. устройство укладывает 12 бочонков (в 3 раза по 4 шт.) на спец. площадку и дальнейшая передача по з-ду, включая погрузку в вагон для отправки с з-да, производится сразу (грузят 12 бочонков вместе с площадкой). М. Гарденин

9552. **Образование ацетилметилкарбинола в ходе уксуснокислого брожения. Галоппини, Ротини** (Ulteriori indagini sulla formazione dell'acetilmetilcarbinolo nella formentazione acetica. Galoppini C., Rotini O. T.), Ann. Fac. agrar. Univ. Pisa, 1956, 17, 99—111 (итал.; рез. франц.)

Лабораторными и заводскими опытами выявлено, что в ходе уксуснокислого брожения образуется ацетилметилкарбинол (I), однако при этом нет никакой корреляции между кол-вами I и уксусной к-ты. Содержание I также не может служить критерием для отличия натурального уксуса от синтетич. В различных образцах уксуса с одинаковой кислотностью (5,2%) найдено от 42 до 89 *мг*% I. Г. Ошмян

9553. **Применение ультрафиолетовых лучей для стабилизации уксуса. Живель** (Zastosowanie w skali technicznej promieni nadfioletowych do utrwalania octu. Żywiel J.), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 5, 215—216 (польск.)

В производственных условиях доказана возможность полного обеззараживания вырабатываемого на заводах уксуса облучением в УФ-свете. Расход энергии составляет 0,5 *квт-ч* на 1000 *л* уксуса. Показатели качества и стабильности облученного уксуса оказались настолько благоприятными, что способ был принят к внедрению на всех крупных з-дах ПНР. Описаны варианты схем установок для облучения уксуса. Приведен фотоснимок действующей установки. Г. Ошмян

9554. **Хроматографическое и микробиологическое определение аминокислот в уксусах. Буржуа** (Chromatographische und mikrobiologische Bestimmung von Aminosäuren in verschiedenen Essigarten. Bourgeois Jacques), Branntweinwirtschaft, 1957, 79, № 12, 250—254 (нем.)

Пробу (1 *л* 4,5%-ного р-ра) уксуса (I) выпаривают в вакууме при 50° и остаток растворяют в воде. Хроматографируют с р-рителем: бутанол-CH_3COOH-вода (4:1:5) и проявляют нингидрином. В винном I найдено 12 аминокислот, в виноградном 13, в I из молочной сыворотки 13 и в обогащенном аминокислотами 15. Уксусная эссенция аминокислот не содержит. М. Щербачева

9555. **Успехи вин РНР на Международной выставке вина. Симионеску** (Succesul producţiei vinicole din R. P. R. la Expoziţia internaţionala a vinurilor. Simionescu I.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 4, 3—5 (рум.)

9556. **Румынские вина на международном конкурсе и выставке в Любляне (ФНРЮ, 1956 г.). Теодореску, Сымпэляну** (Vinurile romîneşti la Concursul şi expoziţia internaţională de la Liubliana — R. P. F. Jugoslavia (1956). Teodorescu Stefan C., Sîmpăleanu Emil), Gradina, via şi livada, 1957, 6, № 8, 53—57 (рум.)

9557. **Влияние новых способов организации виноградников на качество вина. Добровода** (Vplyv novších spôsobov vedenia viniča na akosť vína. Dobrovoda Karol), Vinařství, 1957, 50, № 8, 118 (словацк.)

Приведены результаты анализов вин, полученных из винограда, собранного с новых виноградников. Вина с новых, рационализированных виноградников, вполне доброкачественны и не снижают качества вин Чехословакии. Н. Баканов

9558. **О переработке виноградного сока и сусла в 1955 г. Ренчлер, Таннер** (Über die Verarbeitung der 1955 er Traubenmoste und -maischen. Rentschler H., Tanner H.), Schweiz. Z., Obst- und Weinbau, 1955, 64, № 20, 394—396 (нем.)

Обсуждается вопрос переработки винограда с повышенной кислотностью и частично пораженного гнилью. Избыток к-ты рекомендуется нейтрализовать мелом до начала брожения. Указывается, что обработку сусла SO_2 возможно заменить добавлением к суслу *l*-аскорбиновой к-ты. Т. Сабурова

9559. **Состав вин, вырабатываемых в районе городов Рекена и Утиель (Валенсия). Каррион-и-Каррион, Гарсия-Виана** (Composición de los vinos de la comarca Requena — Utiel (Valencia). Carrion y Carrion Pascual, Garcia Viana Eduardo), Bol. Inst. nac. invest. agron., 1956, 16, № 35, 295—301 (исп.)

Приведены результаты исследования состава вин урожая 1941—1955 гг., проведенного на станции виноградарства и энологии в Рекене. Г. Логинова

9560. **Новое десертное вино «Аревик». Алавердян М. Б.**, Тр. ин-та виноградарства и виноделия АН АрмССР, 1956, вып. 2, 223—225 (рез. арм.)

Виноград сорта Аревик собирают при сахаристости ⩾ 22—24%, сортируют и пропускают через дробилку с гребнеотделителем. Мезга в окуренном чане отстаивается 34—36 час. до начала брожения. После настоя и прессования сусло перекачивают в бочки и спиртуют до 16 об.%. Первая переливка в ноябре-декабре, вторая — в марте. Купаж в течение первого года. Выдержка в бочках 2 года. Вино содержит 15—16 об.% спирта и 19—22% сахара, имеет чайный цвет. Г. Новоселова

9561. **Активаторы и ингибиторы микробной активности, в частности винных дрожжей. Верона** (Attivatori e inibitori dell'attività microbica con particolare riferimento agli agenti della fermentazione vinaria. Verona Onorato), Coltivàtore, 1955, 101, № 5, 16—20 (итал.)

9562. **Диффузия дубильных и красящих веществ при переработке винограда. Никандрова** (Дифузия субстанцелор таниноасе ши колоранте ла прелукраря поамей. Никандрова В. Н.), Грэдинэритул. виеритул ши винэритул Молдовей, 1957, № 2, 47—49, Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии, 1957, № 2, 47—49 (молд.)

Установлено, что непрерывное размешивание и нагрев мезги до 60° увеличивает в > 100 раз коэф. диффузии дубильных и красящих в-в из кожицы и семян винограда в сусло. Г. Н

9563. **Устранение неблагоприятных влияний при прессовании винограда непрерывнодействующими прессами. Манькова** (Odstránenie nepriznivých vplyvov pri lisovaní hrozna kontinuitnými lismi. Maňková Darina), Kvasný průmysl, 1957, 3, № 7, 162 (словацк.)

При применении непрерывнодействующих прессов для винограда качество вина значительно ухудшается вследствие попадания в сок посторонних примесей из

раздавленных гребней и семян. Были проверены способы улучшения качества сока путем осветления его с помощью SO_2, желатина и на вакуум-фильтрах с углем. Только 1-й из этих способов улучшал качество вина, но он экономически не выгоден. Считают целесообразным непрерывнодействующие прессы заменить высокопроизводительными гидравлическими.

Н. Баканов

9564. **Новый препарат для ускорения брожения. Таннер** (Ein neues Gärhilfsmittel. Tanner H.), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1956, 65, № 21, 481—483 (нем.)

Рекомендуется использование препарата «Roviferm» для ускорения процессов сбраживания плодовых соков в кол-ве 2—4 *г/дкл*. Препарат содержит $(NH_4)_2SO_4$ и легко усвояемые дрожжами органич. соединения N и витамины.

Г. Ошмян

9565. **Искусственное старение виноградных вин. Блага** (Umělé stárnuti vin révových? Blaha J.), Kvazný průmysl., 1955, 1, № 2, 31—34 (чешск.)

9566. **Роль некоторых факторов в процессе мадеризации вина. Казумов Н. Б.,** Тр. Ин-та виноградарства, виноделия и плодоводства АрмССР, 1957, вып. 3, 89—110 (рез. арм.)

Подтверждено представление о том, что основные превращения при тепловом воздействии на вино в дубовой бочке происходят в порах смачиваемой части клетки. В этих превращениях участвуют: O_2, поступающий через поры клетки, компоненты вина и экстрактивные в-ва клепки. Мадеризация в бочках уменьшенного объема значительно ускорилась. Интенсивность мадеризации коррелирует с интенсивностью притока O_2 к вину. В процессе мадеризации возрастает интенсивность окраски вина, снижается спиртуозность, повышается содержание дубильных в-в.

Г. Новоселова

9567. **Влияние некоторых газов на процесс хересования. Сапонджян С. О., Геворгян Х. С.,** Тр. Ин-та виноградарства, виноделия и плодоводства АрмССР, 1957, вып. 3, 111—125

Высокая конц-ия CO_2 угнетает рост хересных дрожжей. В чистом O_2 дрожжи развиваются плохо, а N_2 и H_2 стимулируют рост хересной пленки. Накопление в вине альдегидов, ацеталей и эфиров не зависит от толщины пленки. Наибольшее накопление альдегидов и ацеталей и высокое качество хереса получены в CO_2. Лучшие результаты — при выдержке в CO_2 после образования сплошной пленки.

Г. Новоселова

9568. **Получение вин типа херес глубинным методом. Барикян Х. Г.,** Тр. Ин-та виноградарства, виноделия и плодоводства АрмССР, 1957, вып. 3, 165—172 (рез. арм.)

Установлено, что глубинным методом за несколько дней можно повысить содержание альдегидов в вине до 300—400 *мг/л* (как пленчатыми, так и осадочными дрожжами). Ацетали же образуются медленно и накапливаются лишь при выдержке вина. Глубинный метод позволяет механизировать процесс хересования, облегчает его контроль и повышает производительность.

Г. Новоселова

9569. **Исследование метода получения вин типа херес в непрерывном потоке. Самвелян,** Тр. Ин-та виноградарства, виноделия и плодоводства АрмССР, 1957, вып. 3, 127—163

Установлена возможность получения в непрерывном потоке вина под хересной пленкой хереса, не уступающего по качеству полученному по обычной технологии. Несколько отстает нарастание содержания ацеталей, что компенсируется при тепловой выдержке. Целесообразно вести процесс в аппарате батарейного типа с резервуарами, последовательно соединенными друг с другом.

Г. Новоселова

9570. **Влияние азотнокислого серебра на уксуснокислое брожение вин. Фальконе, Борцани, Перейра, Салву** (Influência do nitrato de prata na fermentação acética de vinhos. Falcone Miguel, Borzani Walter, Pereira Idalina, Salvo Salvatore de), Enhenharia, 1956, 15, № 169, 214—217 (порт.)

Введение в вина 10 *мг/л* $AgNO_3$ угнетало полностью уксуснокислое брожение, меньшие конц-ии $AgNO_3$ тормозили его в течение периода опытов — 40—140 дней, причем конечная величина общей кислотности была тем меньше, чем больше (в пределах 0,1—5,0 *мг/л*) была конц-ия $AgNO_3$.

К. Герцфельд

9571. **Метод одновременного извлечения из виноградных косточек энотаннина и растительного масла. Тограмаджян А. Д.,** (*Խաղողի կորիզներից էնոտանինի և ձեթի միաժամանակ ստացման եղանակը. Թ ո ղ ր ա մ ա ջ յ ա ն Հ. Դ.,*), Тр. Ин-та виноградарства, виноделия и плодоводства АрмССР, 1957, вып. 3, 235—248 (арм.; рез. русск.)

Установлено, что 95% этанол при 75° извлекает из семян винограда 92% масла и 76% энотаннина.

Г. Н.

9572. **Разливочно-укупорочный автомат для резервуарного шампанского. Харитонов Н. Ф.,** Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 5, 47—50

Разработана конструкция разливочно-укупорочного автомата, основанная на новом принципе разлива шампанского при вертикальном положении бутылок. Производительность автомата 800 бутылок в час, емкость мерника 0,8 *л*, рабочая емкость резервуара для вина 20 *л*, емкость резервуара для CO_2 8 *л*, рабочее давление в резервуаре для вина 4 *ати*, число оборотов карусели разливочной части 1,1 в мин., укупорочной части 4,4 в мин. Приведены 2 схемы.

Г. Новоселова

9573. **Предупреждение выпадения винного камня в винах обработкой катионитами. Ранкин, Бонд** (Prevention of potassium bitartrate deposition in wine by cation-exchange resins. Rankine B. C., Bond R. D.), Austral. J. Appl. Sci., 1955, 6, № 4, 541—549 (англ.)

Описаны результаты опытов по обработке вин Na-катионитами и H, Na-катионитами. Конц-ия K, Ca и Mg в обработанных винах снижалась и, соответственно, увеличивалось содержание Na и H. Величина pH несколько повышалась при обработке Na-катионами, но при обработке H, Na-катионитами величина pH понижалась в зависимости от соотношения H и Na в р-рах, применявшихся для зарядки смол. Обработка катионообменными смолами предохраняла вино от выпадения винного камня без изменения органолептич. свойств вина.

О. Захарина

9574. **Опытное приготовление десертных вин. Часть IV. Херес (3). Опыты по снижению кислотности. Охара. Нономура, Кусида** (デザートワインの試醸成績. 第4報. シェリー酒. その3. 加熱濃縮果汁の除酸試驗. 小原巖, 野々村英夫, 櫛田忠衛), 日本醸造協會雑誌, Нихон дзёдзо кекай дзасси, J. Soc. Brew. Japan, 1956, 51, № 10, 47—46 (японск.) Часть III см. РЖХим, 1958, 2867.

9575. **Применение холода в виноделии. Бэдикэ** (Folosirea frigului în industria vinului. Bădică Mircea), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 4 26—27 (рум.)

Описана техника стабилизации вина охлаждением. Приведена схема установки для охлаждения вина.

Г. Н.

9576. **О схемах ускоренной обработки ординарных вин. Аджемян Н. Н., Самвелян А. М., Мовсесян Г. П., Асанова Дж. Э.,** Тр. Ин-та виноградарства, виноделия и плодоводства АрмССР, 1957, вып. 3, 181—194 (рез. арм.)

Установлено, что виноматериалы, выдержанные до обработки 4—5 месяцев лучше обрабатывать по

85-дневной схеме. Выдержанные $>$4—5 месяцев — по 2 и 3 вариантам 60-дневной схемы. Выдержанные $>$7—8 месяцев легко перерабатывать по 45-дневной схеме. До и после пастеризации вина необходимо фильтровать (после пастеризации, только фильтром «техмохимия»). Приведены схемы и варианты ускоренной обработки вин. Г. Новоселова

9577. **Ингибитор отложения винного камня в различном вине.**—(Un inhibitor al precipitării pietrei de vin în vinul imbuteliat.—), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1957, № 1, 14—16 (рум.)

После критич. рассмотрения ингибиторов отложения винного камня в виноградном вине приводятся теоретич. основы применения для этой цели гемиполилактидов, которые в кол-ве 50—100 *мг/л* вина, незначительно влияют на его pH и приостанавливают отложение винного камня (даже при 0°) на ⩽ 1 год — до его стабилизации. А. Марин

9578. **О протекающих процессах при перегонке в коньячном производстве. Мнджоян Е. Л.,** Тр. Ин-та виноградарства, виноделия и плодоводства АрмССР, 1957, вып. 3, 21—78 (рез. арм.)

Установлено, что при перегонке вина и спирта-сырца образуются летучие компоненты (альдегиды, ацетали, эфиры). Наиболее интенсивное новообразование их происходит в паровом аппарате Петрова, слабее в огневом и наименее интенсивно в аппаратах с дефлегмационными тарелками. Новообразование ацеталя при перегонке вина незначительно, при перегонке спирта более интенсивно. Образовавшийся фурфурол переходит в средний погон дистиллята. Эфирообразование в основном идет при перегонке вина и некоторое кол-во эфиров образуется при перегонке спирта сырца I и II сортов. Г. Новоселова

9579. **К химизму оклейки коньяков. Джанполадян Л. М., Аджемян М. Н.,** Тр. Ин-та виноградарства и виноделия АН АрмССР, 1956, вып. 2, 207—221 (рез. арм.)

Оклейка коньяков (К) белковыми в-вами уменьшает экстракт, содержание дубильных в-в и золы и придает К прозрачность и блеск. Оптимальная доза желатины (I) 18—22 *мг/л*. При переоклейке I образуется осадок в бутылках. Рыбий клей (~ 25 *мг/л*) хорошо осветляет К. Яичный белок (~ 150 *мг/л*) наилучшее средство для оклейки К. Он сильнее обесцвечивает К чем I. Г. Новоселова

9580. **Фурфурол и метилфурфурол в коньячных спиртах. Джанполадян Л. М., Петросян Ц. Л.,** Тр. Ин-та виноградарства, виноделия и плодоводства АрмССР, 1957, вып. 3, 79—88 (рез. арм.)

Установлено, что при выдержке коньячных спиртов (КС) пентозаны древесины, гидролизуясь, переходит в спирт в виде пентоз, которые при выдержке частично дегидратируются до фурфурола. В КС обнаружен метилфурфурол (из метилпентазанов древесины). Фурфурол и его производные участвуют в образовании ацеталей при выдержке КС. Г. Новоселова

9581. **Нелетучие ацетали в коньяках и винах. Джанполадян Л. М., Петросян Ц. Л.,** Тр. Ин-та виноградарства, виноделия и плодоводства АрмССР, 1957, вып. 3, 173—180 (рез. арм.)

Хроматографией на бумаге показано, что нелетучие ацетали коньячных спиртов (образовавшиеся из летучих альдегидов и гидроксилсодержащих соединений древесины дуба или винного экстракта) содержат радикалы ацетальдегида и фурфурола. Содержание нелетучих ацеталей коррелирует с длительностью выдержки спирта. Г. Новоселова

9582. **Определение сахара в коньяках. Бухаров П. С., Маравина М. Н.,** Виноделие и виноградарство СССР, 1955, № 5, 21—22

Разработан метод определения сахаров в коньяках, без отгонки спирта и осаждения несахаров, путем прямого титрования р-ра Фелинга испытуемым р-ром или электрометрич. ферроцианидным методом. Г. Новоселова

9583. **Изменение некоторых физических свойств древесины коньячных бочек в процессе выдержки коньяка. Джанполадян Л. М.,** Тр. Ин-та виноградарства, виноделия и плодоводства АрмССР, 1957, вып. 3, 5—19 (рез. арм.)

Установлено, что коньячный спирт (КС) при крепости 65 об.% поглощается древесиной новых бочек более интенсивно, чем чистый спирт и менее интенсивно, чем вода. Древесина старых бочек поглощает КС и его пары более интенсивно, чем чистый спирт и воду и их пары. Поглощение воды и спирта интенсивнее в наружных слоях древесины старых бочек, а паров — интенсивнее во внутренних слоях. Поглощение в различных направлениях идет неодинаково. Г. Новоселова

9584 П. **Способ приготовления пива или подобных ему напитков с использованием сока сахарной свеклы в качестве исходного продукта. Мацеи** (Procédé de fabrication de la bière, ou de boissons similaires, utilisant le jus de betterave, frais ou conservé, comme matière première. Mazzei Alfredo). Франц. пат. 1120382, 4.07.56

Сок сахарной свеклы предварительно нейтрализуют щел. в-вами, дающими нерастворимые осадки, удаляемые декантацией или фильтрацией, и не образующими вредных газов ($CaCO_3$, K_2CO_3, CaO, $Ca(OH)_2$), затем обесцвечивают животным или активированным углем, или другим капиллярно-активным в-вом. Содержание сахаров в р-ре поддерживают на уровне 10—18%, регулируя его добавлением воды и сахаров (глюкозы, сахарозы, инвертного сахара, декстринов). Охмеление производят, добавляя 150—700 *г* хмеля на 1 *гл* сока, кол-во хмеля определяется желаемой степенью аромата и горечи пива. В охмеленный р-р задают пивоваренные дрожжи и проводят 1-е и 2-е брожение до получения в пиве 4—8% спирта при остатке сахара 1—2,3%. По окончании брожения пиво охлаждают и перекачивают в бочки или разливают в предварительно пастеризованные бутылки. А. Емельянов

9585 П. **Метод получения сахаристых или алкогольных растворов и концентратов. Нирман** (Verfahren zur Gewinnung von zuckerhaltigen oder alkoholischen Lösungen bzw. Konzentraten. Niermann Friedrich). Пат. ФРГ 931280, 4.08.55

В развитие пат. 928519 (РЖХим, 1957, 17538) в качестве исходного сырья вместо клубнеплодов патентуется применение зерновых продуктов и в особенности кукурузы. Пример. 10 *кг* размолотого зерна всыпают в 35 *л* кипящей воды, подкисленной HCl до pH 2,7. Смесь выдерживают в автоклаве при 3 *атм*, пока она не дает отрицательной р-ции с йодом. Осахаренный р-р нейтрализуют содой до pH 5,8, фильтруют, обрабатывают средствами для осаждения белка и обесцвечивая и, наконец, очищают на ионообменниках. Чистый сок сгущают до консистенции патоки. Н. Баканов

9586 П. **Приспособление для стерилизации сосудов для сбраживаемых жидкостей** (Dispositif de stérilisation de récipients pour liquides fermentescibles) [Hygienic Commerical Co. (Hy-Co)]. Франц. пат. 1115936, 2.05.56

Патентуется способ стерилизации воздушного пространства закрытого сосуда УФ облучением при помощи УФ-лампы (12 *в*), вмонтированной в цилиндрич. корпус из дерева или пластмассы и соединенной с трансформатором понижения напряжения, установленном над корпусом и включенным в сеть. Предусмотрены различные варианты установки приспособления в

стерилизуемый сосуд. Напр., при помощи конич. муфт разных диаметров, надеваемых на корпус приспособления, с помощью которых последнее плотно устанавливается в одно из имеющихся в сосуде отверстий так, чтобы УФ-лампа оказалась в замкнутом пространстве сосуда. Рекомендуется применение приспособления в виноделии. Г. Ошмян

См. также: Горькие в-ва хмеля 8174. Классификация винных дрожжей 3107Бх. Изменение дыхательного коэфф. у дрожжевых клеток при переносе из культуральной среды в среду для спорообразования 3130Бх. Замораживание дрожжевых клеток 3137Бх. Образование маннита плесневыми грибами 3159Бх. Пищевые и терапевтич. свойства вина и коньяка 3870Бх. Роль кислорода в процессе мадеризации вина. Спиртовая и минероводочная пром-сть за 40 лет 6827. Развитие техники спиртового произ-ва 6829. Скорость ферментативного осахаривания сусла различных спиртов 3919Бх. Витамин В в продажномо саке 3920Бх.

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова, А. Л. Прогорович*

9587. Возможности применения облучения для консервирования пищевых продуктов. Стенберг-Кнудсен (Mulighederne for anvendelse af stråling i levnedsmiddelkonserveringen. Steenberg Knudsen E.), Kenserves, 1957, 15, № 8, 85—87 (датск.)

9588. Причины снижения качества мороженых пищевых продуктов. Копли (Frozen foods face a long line of dangers. Copley M. J.), South. Fisherman, 1957, 17, № 3, 27—29, 74 (англ.)

Обсуждены вопросы хранения мороженых продуктов в торговой сети и у потребителей. Главнейшей причиной снижения качества продуктов считают повышение т-ры их хранения. Опыты, проведенные исследовательской группой департамента земледелия США, показали, что при —18°, —1° каждое повышение т-ры замороженных продуктов на 2,8° увеличивает скорость происходящих в них изменений в 2—5 раз и соответственно снижает сроки их возможного хранения. На всех стадиях распределения мороженых продуктов наиболее приемлема т-ра —18°, при которой практически не происходит заметного снижения качества продуктов. С. Светов

9589. Последние достижения в области сушки пищевых продуктов. Кемп (Modern developments in food dehydration. Kemp Valerie), Food in Canada, 1956, 16, № 6, 25 (англ.)

Рассматриваются преимущества использования высококачественных сушеных быстро восстанавливаемых продуктов для питания войсковых частей и дальних экспедиций, напр., сушеных бифштексов, упакованных в эластич. пленки, и сушеного нарезанного ломтиками картофеля. Т. Сабурова

9590. Теплопередача в пищевой промышленности. Тишер, Гурвич (Heat transfer in the food industry. Tischer R. G., Hurwicz H. Paper Amer. Soc. Mech. Engrs, 1957, № SA-65, 5 pp., ill.) (англ.)

Рассмотрены отдельные процессы консервирования и переработки пищевых продуктов животного и растительного происхождения, связанные с изменением т-ры продукта: стерилизация, замораживание, бланширование, сушка и т. д. Особое внимание уделяется вопросу теплопроводности и изменению структуры и качества продукта под влиянием нагревания. Т. Сабурова

9591. Сахар в технологии пищевых продуктов. Навия (El azúcar en la tecnologia de los alimentos. Navia Juan), Rev. farmac. Cuba, 1957, 35, № 6, 307—312 (исп.)

9592. Изучение возможности обогащения некоторых продуктов витамином B_{12}. I. Изучение стойкости витамина B_{12} в пищевых продуктах. Такахаси (ビタミンB_{12} 強化食品に關する研究. 1. 食品中ビタミン 3 の安定度について. 高橋重作), ビタミン, Битамин, Vitamins, 1956, 11, № 4, 385—388 (японск.; рез. англ.)

Микробиологич. методом на культуре *Euglena gracilis* изучено изменение содержания витамина B_{12} в обогащенных витамином следующих продуктах: джеме, креме, сое и японском соусе мисо при их хранении и нагревании. Показано, что в мисо витамин B_{12} относительно стоек, в течение 30 дней хранения мисо при 3—5° сохраняется 89—79% первоначального его содержания, а при 30° сохраняется 35—59%. Нагреванием при 100° в течение 30 мин. в мисо разрушается 6% витамина B_{12} и в сое 28—54%. При хранении в течение 30 дней при 3—30° джема, обогащенного витамином B_{12}, разрушается 67—78% витамина, а в креме при тех же условиях разрушается 16—24% витамина. Найдено, что *Torula utilis* и *Mycoderma cerevisiae* обладают слабой способностью синтезировать витамин B_{12}. Т. Сабурова

9593. Определение солей меди в пищевых продуктах. Порретта (Determinazione del rame negli alimenti. Porretta Antonio), Ind. conserve, 1957, 32, № 2, 81—82 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Описан фотоколориметрич. метод, основанный на образовании комплексного соединения меди с диэтилдитиокарбаматом натрия в присутствии цитратноверсенатного р-ра при pH 9. Присутствие некоторых металлов (Fe, Co, Ni, Mn, Ca), а также фосфора не мешает определению, но присутствие Bi вносит значительную ошибку. Так как медно-карбаматный комплекс неустойчив в присутствии цианида, а комплекс висмута с карбаматом остается неизменным, влияние висмута, мещающее определению меди, устраняется измерением максимума поглощения до и после обработки подготовленной пробы цианистым калием. Величина поглощения определяется при длинах волн 430 и 500 *мμ*, а содержание меди в продукте определяется по калибровочной кривой. В. Грживо

9594. Международная конференция по вопросу посторонних веществ в пищевых продуктах. Краузе (Międzynarodowa konferencja w sprawie substancji obcych w żywności. Krauze Stanisław), Przem. spożywczy, 1957, 11, № 8, 327—329 (польск.)

9595. Приборы в пищевой промышленности. Гудалл (Instrumentation in the food industry. Godall A. J.), Process Control and Antomat., 1957, 4, № 6, 219—220 (англ.)

9596. Бактериология пищевых отравлений. Хауи (The bacteriology of food poisoning. Howie J. W.), Proc. Nutr. Soc., 1957, 16, № 2, 141—147 (англ.) Обзор. Библ. 20 назв. А. П.

9597. Об органолептической оценке. Гашек (Jeszcze o ocenie organoleptycznej. Gaszek Karol), Przegl. mlczarski, 1955, 3, № 8, 18—19 (польск.)

Обсуждается важность правильного определения вкусовых достоинств масла и мероприятия по уменьшению ошибок при органолептич. оценке его качества. З. Ф.

9598. Оценка вкусовых качеств продуктов как вспомогательное средство при их исследовании. II. Практика дегустаций. Еллинек (Geschmacksprüfungen als Hilfsmittei in der Forschung II: Praxis der Geschmacksprüfung. Jellinek G.), Fette, Seifen, Anstrichmittel., 1956, 58, № 12, 1059—1063 (нем.)

Обзор по вопросам: подбор и подготовка дегустаторов, кол-во участников дегустации, порядок проведения дегустаций. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 53235. Библ. 83 назв. А. Емельянов

9599. **Возможность применения быстро воспроизводящего изображение спектрофотометра для объективного определения цвета пищевых продуктов.** **Померанц, Голдблит, Проктор** (Potential application of the rapid scanning spectrophotometer for the objective valuation of food color. Pomerantz Reuben, Goldblith Samuel A., Proctor Bernard E.), Food Technol., 1955, **9**, № 9, 478—482 (англ.)

Прибор представляет собой комбинацию оптич. спектрофотометра и катодно-лучевой трубки. Полные спектрофотометрич. кривые в видимой области (400—700 μ) мгновенно возникают на поверхности катодно-лучевой трубки. Применение осциллоскопич. камеры позволяет производить постоянную регистрацию результатов определения цвета. Описаны опыты по определению цвета различных продуктов в проходящем и отраженном свете. Библ. 22 назв. Г. Новоселова

9600. **Прибор для определения влажности, основанный на явлении ядерного магнитного резонанса.** **Конуэй, Кон, Смит** (NMR moisture analyzer shows big potential. Conway T. F., Cohee R. F., Smith R. J.), Food Engng, 1957, **29**, № 6, 80—82 (англ.)

Описан прибор для определения влажности пищевых продуктов. Поглощенные энергии радиочастотного поля (7,4 *Мгц*) измеряют при напряженности магнитного поля 1750 *гс*. Резонансные явления наблюдают либо при изменении частоты при постоянной напряженности магнитного поля, либо при изменении напряженности поля при постоянной частоте. Поглощение пропорционально числу ядер водорода воды, содержащейся в продукте. Длительность определения 3—5 мин. Навеска 8—40 *г* (может быть использована для дальнейших определений). Точность определения влаги 0,07—0,18%. Т. Сабурова

9601. **Вкусовые вещества пищевых продуктов.** **Хеник** (Flavors in foods — a cumulative review. Henick Albert S.), Food Res., 1957, **22**, № 1, 110—115 (англ.)

Краткое содержание работ за 1956 г. по химизму образования вкусовых в-в при созревании сыров, порче молока, сухих сливок и сливочного масла, облучении молока, молочных продуктов и мяса, хранении мясного бульона, изготовлении растворимого кофе, произ-ве хлебобулочных изделий, а также по органолептич. исследованию по балльной шкале степени сладости джемов, нектаров и др. В. Гурни

9602. **Планирование производства индийского пищевого поликонцентрата.** **Парпия, Сваминатхан, Субрахманьян** (Plan for the manufacture of Indian multipurpose food. Parpia H. A. B., Swaminathan M., Subrahmanyan V.), Food Sci., 1957, **6**, № 4, 96—99 (англ.)

Указывается на недостаточность питания населения в Индии (~1600—1900 *кал* в день). Потребление белков в день составляет 45 *г*; из них 90% приходится на неполноценные белки растительного происхождения. Приведены инструкция по произ-ву пищевых поликонцентратов и экономич. расчет себестоимости произ-ва, включая стоимость сырья и затраты на оборудование. Т. Сабурова

9603. **Стандартизация индийских пищевых поликонцентратов.** **Субрахманьян, Рама-Рао, Куппусвами, Нараяна-Рао, Сваминатхан** (Standardization of conditions for the production of Indian multi-purpose food. Subrahmanyan V., Rama Rao G., Kuppuswamy S., Narayana Rao M., Swaminathan M.), Food Sci., 1957, **6**, № 4, 76—80 (англ.)

Описаны технология произ-ва и хим. состав разработанного в Индии пищевого поликонцентрата. В его состав входят: жмых арахиса, крупа, приготовленная из нута, фосфат кальция, тиамин, рибофлавин, витамины А и Д. Выпускается концентрат в трех видах: с добавлением пряностей, без добавления пряностей, с добавлением 20% обезжиренного сухого молока. Последний вид концентрата специально предназначен для питания детей и больных. Готовый концентрат содержит (в %): влаги 6,8; белков 41,9; жира 8,5; углеводов 35.8. Концентрат, расфасованный в металлич. герметич. банках, может храниться при 37° в течение 9 месяцев и при 25—30° более года. Т. Сабурова

9604. **Степень сладости различных веществ и ее измерение.** **Шуц, Пилгрим** (Sweetness fo various compounds and its measurement. Schutz Howard G., Pilgrim Francis J.), Food Res., 1957, **22**, № 2, 206—213 (англ.)

Установлено, что сладость исследованных в-в, определенная дегустацией, снижается в следующем ряду: сахарин, дульцин, фруктоза, маннит, глицин, глюкоза, галактоза, манноза, сорбит, мальтоза, лактоза. Приведены данные по исследованию сладости в зависимости от конц-ии в-в в р-ре. В. Никифорова

9605. **Новый метод определения дульцина в пищевых продуктах.** **Буччи, Амормино** (Nuovo procedimento di ricerca della dulcina nei prodotti alimentari. Bucci F., Amormino V.), Rend. Ist. super. sanità, 1957, **20**, № 5, 530—546 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Описан метод, основанный на гидролизе дульцина (I) кипячением с разб. HCl с образованием парафенетидина (II). Гидролиз проводят непосредственно в пищевых продуктах или сначала извлекают I органич. р-рителями. II определяют р-циями соединения диазониевой соли II с фенолами и ароматич. аминами с образованием азокрасок. Метод определяет крайне малые кол-ва I и проверен с положительными результатами на образцах вина, пива, джема, сиропа и плодового сока. А. Емельянов

9606. **Определение состава гидрофильных желирующих веществ и загустителей.** **Зульзер** (Nachweis der Bestandteile von hydrophilen Gelier- und Verdickungsmitteln. Sulser H.), Mitt. Geb. Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1957, **48**, № 1, 19—29 (нем.; рез. англ., франц.)

Разработан метод выделения желирующих в-в и загустителей из пищевых продуктов, их гидролиза, разделения и определения методом хроматографии на бумаге. Из испытуемого образца удаляют сахара экстрагированием 50%-ным спиртом, осаждают белки и желирующие в-ва Pb-ацетатом и гидролизуют 90—95%-ной HCOOH (6 ч.) или 2н. H_2SO_4 (3 ч.). Для проведения хроматографирования на бумаге модифицирован метод Потра и Зульзера. Круг бумаги делят на 4 сектора для более широкого распределения хроматограммы и сближения расстояния между окрашенными полосами отдельных фракций. Метод с успехом использован для анализа низкомолекулярных составных частей желирующих в-в и загустителей. Напр., для разделения галактуроновой, глюкуроновой и маннуроновой к-т, а также фукозы, галактозы, глюкозы, арабинозы, ксилозы и рамнозы. В. Гурни

9607. **Дальнейшие исследования различий в окраске зерен пшеницы, кондиционированных в разных условиях.** **Гинди, Шефер** (Weitere Studien zur färberischen Differenzierung unterschiedlich konditionierter Weizenkörner. Gindy M. M. El., Schäfer W.), Mühle, 1957, **94**, № 32, 406—408 (нем.)

На микрофотографиях показано влияние pH, т-ры и времени нагревания и влажности зерна на изменения цвета алейронового слоя пшеницы. А. Емельянов

9608. Пшеница и ее переработка в Америке. Хинцер, Лангенберг (Tarwe en tarweverwerking in Amerika. Hintzer H. M. R., Langenberg G. J.), Conserva, 1956, 4, № 11, 331—336; № 12, 362—367 (гол.)

Рассмотрено развитие в США произ-ва пшеницы, муки, хлеба и мучных кондитерских изделий. Г. Н.

9609. О скорости перемещения влаги в зерне пшеницы. Зицерман М. Я., Сообщ. и реф. Всес. н.-и. ин-т зерна и продуктов его переработки, 1957, вып. 3, 19—22

С пшеницей IV типа Ставропольского края (влажность 13%, стекловидность 43%) проведены сравнительные измерения скорости перемещения влаги после пропаривания (при кондиционировании) в течение 30 сек. под давлением 1,5—2 *атм* с нагреванием до 40—70° и после обычного увлажнения водой до той же влажности. Измерения производили электровлагомером ВЭ-2 (выпуск 1956 г.). Полученные данные, представленные в виде функциональной зависимости lgR (электрич. сопротивления в омах) от времени (или lg времени) в минутах, показывают, что после пропаривания процесс перемещения влаги в зерне проходит быстрее, чем при увлажнении водой. Напр., после пропаривания он закончился через 5 час., а при увлажнении водой — через 8 час. (при доведении влажности зерна до 17,34—17,84%). А. Емельянов

9610. Влияние пропаривания и мойки пшеницы на микрофлору зерна. Тарутин П. П., Подъяпольская О. П., Зицерман М. Я., Сообщ. и реф. Всес. н.-и. ин-т зерна и продуктов его переработки, 1957, вып. 3, 18—19

Приведены результаты микробиологич. анализа образцов зерна после черной очистки, после пропаривания до 52°, после мойки, а также после пропаривания и мойки. Установлено, что очистка зерна на сепараторах, триерах и мягкой обоечной машине удаляет значительное кол-во аэробных бактерий и плесеней, последующее пропаривание зерна резко снижает кол-во оставшихся аэробов и в относительно меньшей степени кол-во плесеней; мойка зерна после черной очистки незначительно снижает кол-во бактерий, кол-во плесеней почти не снижается. При охлаждении зерна в моечной машине после его пропаривания отмечено увеличение кол-ва микроорганизмов. А. Емельянов

9611. Состав белковых веществ цельного зерна кукурузы. Вульф, Фауден (Composition of the protein of whole maize seeds. Wolfe Miriam, Fowden L.), Cereal Chem., 1957, 34, № 4, 286—295 (англ.)

Исследован аминокислотный состав белковых в-в 7 сортов кукурузы. Для уменьшения потерь аминокислот при кислотном гидролизе белков последние были предварительно выделены из зерна и очищены. Найдено в составе азотистых в-в кукурузы белковых в-в $\geqslant$96%, азотистых небелковых в-в $\leqslant$4%. Определение аминокислот производили методом колич. хроматографии на бумаге. Установлены заметные различия в аминокислотном составе белков различных сортов кукурузы, особенно по содержанию аргинина, гистидина, лизина, лейцина, треонина, валина и амидного азота. Величина этих различий возрастает с ростом генетич. различий сортов кукурузы и не связана с колебаниями в содержании зерна. А. Емельянов

9612. Портативная передвижная рентгеновская установка для просвечивания зерна. Бутман Л. А., Сообщ. и реф. Всес. н-и. ин-т зерна и продуктов его переработки, 1957, вып. 3, 12—13

Приводятся описание и фотоснимки установки, сконструированной автором на базе аппарата РУ-740 и трубки БТВ-25, с помощью которой можно определять дефекты и внутреннюю зараженность зерна съемкой на рентгеновскую пленку или наблюдением на флуоресцирующем экране. В зависимости от вида зерна устанавливается соответствующее напряжение в трубке. Напр., для проса 8,5—9 *кв*, для пшеницы и риса 10—11 *кв*, для кукурузы 13—14 *кв*. А. Емельянов

9613. Измерение влажности в неразмолотом зерне. Кунст (Die Messung des Feuchtigkeitsgehaltes von ungeschrotetem Getreide. Kunst H.), Dtsch. Agrartechn., 1957, 7, № 7, 320—321 (нем.)

Приводятся описание и фотоснимок портативного прибора «гигрометта», которым можно производить определение влажности цельного зерна непосредственно на поле. Прибор основан на измерении электропроводности. Точность определения 0,8%. А. Емельянов

9614. Влияние обработки двуокисью хлора на основные жирные кислоты жиров муки. Фишер, Ритчи, Вильямс, Коппок (Flour lipids: the effect of chlorine dioxide treatment of flour on the essential fatty acids. Fisher N., Ritchie M. L., Williams J., Miss, Coppock J. B. M.), Chemistry and Industry. 1957, № 35, 1179—1180

Исследован состав жирных к-т жиров, извлеченных CCl_4 из образцов пшеничной 75%-ной муки, не обработанных и обработанных ClO_2 (дозы 1,8 *г* и 18 *г* ClO_2 на 127 *кг* муки). Найдено соответственно (в %) линолевой 48,8; 53,3; 43,4; линоленовой 2,1; 0,8; 2,1; арахиновой к-ты 0,04; 0,02; 0,07. Уменьшение в содержании линолевой к-ты после обработки муки 10-кратной дозой ClO_2 объясняется полимеризацией. А. Емельянов

9615. Влияние дисперсности муки на белизну и порядок учета ее при фотометрическом анализе. Мамбиш И. Е., Перцовский Е. С., Завьялова Е. С., Тр. Всес. н.-и. ин-та зерна и продуктов его переработки, 1957, вып. 33, 155—192

На основании проведенных исследований приводятся данные о крупноте сортовой муки, полученной из пшеницы различных почвенно-климатич. районов СССР. Определены фотометрич. свойства эндосперма озимой и яровой, твердой и мягкой пшениц, а также спектральные характеристики частиц эндосперма и оболочек зерна различной крупноты. Установлены зависимости между белизной и дисперсностью, а также белизной смеси и белизной входящих в ее состав частиц зерна. В результате исследований разработана методика учета дисперсности муки при определении ее белизны с таблицей поправок к показателю белизны муки по прибору ЦМ-2. А. Емельянов

9616. Метод определения минеральной примеси в муке при помощи четыреххлористого углерода. Алякринская Е. А., Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 8, 11—12

20 *г* муки вносят в спец. делительную воронку (описание и чертеж которой приводятся), в которую предварительно наливают 40 *мл* CCl_4 (уд. вес 1,59). Взвесь перемешивают в течение 3 мин., после чего дают отстояться 30 мин. (с 2—3-кратным перемешиванием). Затем сливают 2—3 *мл* прозрачного CCl_4 вместе с осевшими частицами минер. примеси (МП) в стаканчик (емк. 30—40 *мл*). Удаляют CCl_4 сначала фильтровальной бумагой, затем нагреванием в сушильном шкафу при 60—70° (или при 100° без сушильного шкафа) и определяют кол-во МП взвешиванием. Предлагаемый метод позволяет установить не только кол-во, но и вид минер. примеси. При проверке связи между содержанием МП и ощущением хруста при разжевывании установлено, что крупные частицы песка дают грубый и резкий хруст, мелкие частицы

глины, земли и окалины вызывают хруст малоощутимый или его совсем не дают. Независимо от хруста предлагается, чтобы содержание МП не превышало в пшеничной муке высшего и 1-го сортов и в ржаной сеяной 0,02%, в пшеничной 2-го сорта, обойной и ржаной обдирной 0,03%, в ржаной обойной 0,05%.

А. Емельянов

9617. **Выделение белков фракционированием муки по удельному весу. Козьмина Н. П., Ильина В. Н., Бутман Л. А.**, Сообщ. и реф. Всес. н.-и. ин-т зерна и продуктов его переработки, 1957, вып. 1, 15—19

Проверены метод Гесса и данные, им полученные, о существовании в эндосперме пшеницы «промежуточного» или «клиновидного белка» — цвикельпротеина (ЦП) и белка «прикрепленного» к поверхности крахмальных зерен — хафпротеина (ХП). Работу проводили с мягкой пшеницей Гостианум 237 мучнистой консистенции (стекловидность 8%). Показано, что ЦП при добавлении воды образует клейковину (К), не отличающуюся по свойствам и составу от К, полученной из муки. Препараты ХП-крахмал образуют с водой пасту, из которой можно отмыть 60% К, но процесс формирования К протекает очень медленно, при добавлении ЦП в кол-ве 5—10 вес. % выход К повышается до теоретического. Данные Гесса о глубоких различиях в свойствах ЦП и ХП не подтверждены; при примененной Гессом обработке этиленхлоргидрином препараты белка денатурировались. Извлечение белка из препарата ХП-крахмал муравьиной к-той позволило получить клейковину, тождественную с обычной.

А. Емельянов

9618. **Разработка новых методов качественного и количественного анализа клейковины пшеницы. Бьеши** (Experimentelle Studien zwecks Auffindung neuartiger Methoden für die Kleberqualitäts- und Klebermengenbestimmung im Weizen. Biechy Th.), Getreide und Mehl, 1957, **7**, № 8, 65—66 (нем.)

Для качеств. оценки клейковины (К) замешивают однородное тесто из 5—10 *г* пшеничной муки (50%-ного выхода) с дистил. водой, делают из него шарики (по 0,5 *г*). По 4 шарика помещают в стаканчики с буферным р-ром борнокислой соли, при помощи которого поддерживают pH 10,1. После 10-мин. выдержки во вращающемся термостате измеряют помутнение колориметром Ланге, которое колеблется в пределах 25—70. Чем лучше К, тем менее степень помутнения. Исследования, проведенные в кислотной среде (с органич. и неорганич. к-тами), оказались безрезультатными. Более успешными были опыты с применением в-в, восстанавливающих S—S-группы белковой молекулы в SH-группы, напр., с тиосульфатом. Для количеств. определения К из пшеничной муки или тонко размолотого шрота извлекают белковые в-ва с помощью NaOH такой конц-ии, чтобы не повредить крахмала, центрифугируют и отфильтровывают белковые р-ры для удаления крахмала. Фильтрат обрабатывают HCl, затем сильно подкисляют (до pH 5,0—5,5) для растворения выпавших хлопьев белка. Солянокислый р-р белка насыщают р-ром NaCl. При этом происходит превращение белков К в тонкодиспергированную муть, увеличивающую кол. мутность исходных белковых р-ров. Увеличение помутнения, измеренное колориметром Ланге, пропорционально кол-ву К.

А. Емельянов

9619. **Лабораторный агрегат для технологической оценки проса. Лейкин Я. И., Белиловская-Панич А. С.**, Сообщ. и реф. Всес. н.-и. ин-т зерна и продуктов его переработки, 1957, вып. 2, 18—20

Приводятся описание и схема технологич. процесса переработки проса на стенде ВНИИЗ и результаты технологич. сортоиспытания 25 образцов проса различных сортов и районов произрастания (урожая 1955 г.).

А. Емельянов

9620. **Влияние водно-тепловой обработки гороха на пищевую ценность получаемой из него крупы. Лысенко А. И.**, Вопр. питания, 1957, **16**, № 4, 54—59 (рез. англ.)

С крупой из непропаренного и пропаренного (под давл. 3 *атм*, при т-ре 143° в течение 2,5—3 мин.) гороха сортов Виктория Мандорфская, Уладовский 208, Масличный и рядового гороха установлено, что пропаривание и сушка почти не вызывают колич. изменений общего, белкового и небелкового азота; кол-во водорастворимых в-в уменьшается главным образом за счет водорастворимого азота, растворимость белков в солевом р-ре уменьшается, а щелочном — увеличивается, что свидетельствует о тепловой денатурации. Отмечено некоторое увеличение кислотного числа жира, объясняемое гидролизом при пропаривании. Содержание сахаров и крахмала, золы, кол-ва в ней Fe, P и Ca, а также кол-во рибофлавина и тиамина после пропаривания не изменяется. Водно-тепловая обработка и сушка гороха перед обрушиванием сильно инактивируют пероксидазу и уменьшают обсемененность крупы микроорганизмами, увеличивая этим стойкость ее при хранении.

А. Емельянов

9621. **Изучение метода Матвеева для распознавания примеси муки из мягкой пшеницы в манной крупе и макаронных изделиях. Альо** (Contribution à l'étude de la méthode de Matweef, destiné à la détection des farines de blé tendre dans les semoules et pâtes alimentaires. Alliot R.), Ann. falsific. et fraudes, 1957, **50**, № 579, 116—123. Discuss, 123. (франц.)

Доклад на заседании о-ва химиков-экспертов Франции о методе Матвеева, базирующемся на отличии мягких пшениц от твердых содержанием пальмитата ситостерина. Приводятся изменения и уточнения техники определения (измельчение образца, экстрагирование ацетоном, охлаждение) и фотоколориметрирования, а также эксперим. данные исследования различных образцов твердой пшеницы и смесей ее с мягкой пшеницей, процентное содержание которой устанавливалось вполне удовлетворительно за исключением отдельных случаев. В дискуссии отмечена возможность использования хроматографич. методов для распознавания мягкой и твердой пшеницы по наличию свободных стеринов и их эфиров, а также некоторых других методов.

В. Гrживо

9622. **Механизация упаковки короткорезаных макаронных изделий. Бадалин Х. А.**, Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 8, 17—19

Приводятся описание и чертежи вибрационных упаковочных столов двух типов (конструкции ЦНИЛ макаронной промышленности): с устройством для охлаждения и взвешивания порций и без этого устройства.

А. Емельянов

9623. **Каротиноиды в муке из твердой пшеницы и в макаронных изделиях. II. О процентном содержании естественных каротиноидов в макаронах, вырабатываемых промышленностью. Замечания об искусственных каротиноидах, добавляемых для подкрашивания. Броджони** (Des caroténoides dans les semoules de blés durs et dans les pâtes alimentaires. II. Sur le pourcentage des caroténoides naturels dans les pâtes alimentaires produites dans l'industrie. Remarques sur les caroténoides artificiels ajoutés pour la coloration. Brogioni Manlio), Ann. falsific. et fraudes, 1957, **50**, № 578, 65—72 (франц.)

Описана модифицированная методика для определения каротиноидов (К) в макаронных изделиях. Рекомендуемое экстрагирование каротиноидов бута-

27*

нолом на холоду (0°—1°) в течение 12 час. устраняет опасность изомеризации каротиноидов. Методика упрощает многие операции подготовки и дает возможность получать чистые и прозрачные р-ры, пригодные для спектрофотометрич. измерений. Приведены данные по исследованию 25 видов макаронных изделий. Максим. пределы содержания естественных К в макаронных изделиях: в различных видах длинных макарон — 220—290γ% на сухое в-во; в суповых макаронных изделиях — 220γ%; в резаных и прочих изделиях — 320γ%. Более высокое содержание свидетельствует о добавлении искусств. К. В изделиях, подкрашиваемых К, содержание их составляло от 315 до 642γ% на сухое в-во. В процессе произ-ва сохраняется от 50 до 70% К в зависимости от типа, размера и толщины макаронных изделий. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 75946. В. Грживо

9624. **Новые данные по технике хлебопечения. Шульц** (Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Bäckereitechnik. Schulz A.), Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, 1956—1957, 6, № 1, 21—25 (нем.)

См. также РЖХим, 1956, 21199.

9625. **Механизированный цех по приготовлению жидкой закваски по схеме И-1 для выработки ржаного хлеба. Брикман С. М.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 8, 30—33

Приводятся описание и аппаратурно-технологич. схема цеха по изготовлению жидкой закваски на Рижском хлебозаводе, а также чертежи комбинированного крана для спуска закваски из чанов брожения и автоблокировки к сборникам закваски. В цехе имеются 2 линии, в которые входит следующее оборудование: заварочная машина системы ВНИИХП с водомерным бачком и мерником муки и 4 чана (емк. 1500 *л*) для брожения закваски. Для приготовления заварки 70 *кг* муки смешивают с 190 *л* горячей (90—95°) воды. Продолжительность осахаривания 20—25 мин. Для питания берут 130—127 *кг* заварки, 170—175 *л* воды и 30—35 *кг* муки. Т-ра питания поддерживается 30 и 35° в зависимости от примененных культур молочнокислых бактерий и дрожжей. Жидкую закваску берут в кол-ве 55—60% к весу муки. Продолжительность брожения теста 120—140 мин. Время расстойки сформованного теста сократилось с 30 до 15—20 мин. Высшую оценку получил хлеб, приготовленный на жидкой закваске И-1 с применением молочнокислых бактерий и дрожжей, культивированных при 30°. А. Емельянов

9626. **Приготовление пшеничного хлеба и булочных изделий на молочной сыворотке. Славина Б. Л.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 8, 33—35

Описан опыт работы Кемеровского треста хлебопечения по произ-ву пшеничного хлеба (из муки высшего, 1-го и 2-го сортов) с добавлением 12,5% жидкой молочной сыворотки. Тесто готовят на опаре (50% всей муки) на жидких дрожжах (за исключением опары из муки высшего сорта, которую ставят на сухих или прессованных дрожжах) с добавлением сыворотки. Время брожения опары сокращается при этом на 1—1$^1/_3$ часа. Брожение теста проходит более интенсивно, готовое тесто получается более пышным, сухим, хорошо разрыхленным. А. Емельянов

9627. **Значение сухих заквасок. Томас** (Über die Bedeutung des Trockensauers. Thomas B.), Bäcker und Konditor, 1955, 9, № 2, 9—10 (нем.)

9628. **Применение сои в хлебопечении. Шневейс, Гётце** (Soja und ihre Verarbeitung im Backbetrieb. Schneeweiss Reinhard, Götze Gerhard), Bäcker und Konditor, 1957, 11, № 8, 8—10 (нем.)

Проведены опытные выпечки ржаного и пшеничного хлеба, а также булочек с добавлением 2—20% цельной сои. Отмечено повышение объемного выхода хлеба и улучшение цвета и внешнего вида пшеничного хлеба. Для ржаного хлеба найдено возможным добавление 10% сои, для пшеничного ≤ 5%. В этих пределах вкусовые качества хлеба повышаются и замедляется его черствение. А. Емельянов

9629. **О развитии объективных методов оценки физических свойств хлебного мякиша. Рённебек** (Untersuchungen zur Entwicklung objektiver Methoden fur die Beurteilung physikalischer Brotkrumeneigenschaften. Rönnebeck H.), Ernährungsforschung, 1957, 2, № 1, 105—116 (нем.)

Описано применение простых физ. методов определения эластичности, липкости и пористости мякиша пшеничного и ржаного хлеба. А. Емельянов

9630. **Оценка пшеницы и муки по эластично-вязким свойствам теста. Николаев Б. А., Самарина И. А.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 8, 6—10

Рассмотрены результаты опытной проверки схемы влияния эластичных и вязких свойств теста на объем формового и отношение высоты к диаметру подового хлеба. А. Емельянов

9631. **Достижения в области упаковки хлеба. Шульц** (Neue Entwicklung auf dem Gebiet der Brotverpackung. Schulz A.), Allgem. Bäcker-Ztg., 1957, 12, № 32, 3—4 (англ.)

Рассмотрены способы упаковки хлеба, гарантирующие его сохранность до 1 недели, до 2 недель и > 4 недель. В 1-м случае для сохранения нарезанного хлеба рекомендуется применение фунгицидной вощеной бумаги. Во 2-м — добавление в тесто консервирующих в-в (напр., 0,5% пропионата кальция; 0,3% сорбината кальция; 0,1% муравьиной к-ты) с соответствующим увеличением дрожжей. В 3-м случае — упаковка хлеба в устойчивые к нагреванию искусств. пленки (напр., саран) и стерилизация упакованного хлеба. А. Емельянов

9632. **Красители для пищевых продуктов. Зерномучные и хлебобулочные изделия. Брэдли** (Colorants in foods. Cereals and baked products. Bradley William B.), Baker's Digest, 1956, 30, № 6, 35, 38—39 (англ.)

Проведены опыты по установлению влияния красителей (К), добавляемых в хлебобулочные изделия (X), на внешний вид последних. Добавление К не может компенсировать отсутствие в рецептуре жиров; внешний вид X из неотбеленной муки лучше, чем из отбеленной. Добавление К в тесто из пшеничной и ржаной муки улучшает внешний вид до определенного предела, избыток К ухудшает его. В. Гурни

9633. **Использование сорбита в производстве кондитерских изделий в зарубежных странах — США, Англии, Франции, Западной Германии. Волкова О. И.,** Хлебопек. и кондитерск. пром-сть, 1957, № 8, 43

Сообщается о введении сорбита в рецептуру кондитерских изделий для улучшения их качества и повышения стойкости. Сорбит безвреден при ежедневной дозе 50—100 *г* и по калорийности равноценен глюкозе. В США сорбит вводят в карамель, шоколад, мармелад, в ГДР — в карамель (5—15%). Г. Новоселова

9634. **О применении масла култасула при изготовлении тортов. Яхмянен** (Kultasulan käytöstä kakkuihin. Jähmänen Aili), Kasviöljy, 1957, № 2, 11—13 (финск.)

Растительное масло култасула пригодно для произ-ва тортов. Это масло можно без сбивания добавлять в тесто, его требуется только $^4/_5$ от кол-ва коровьего масла или маргарина. Приводятся рецепты произ-ва четырех сортов торта. Култасула совершенно чистое, без запаха и вкуса 100%-ное масло. М. Тойкка

9635. **Ограничивающие факторы при применении высокоосахаренной патоки при производстве карамели. Крно** (Limitations found by actual experience

in use of high conversion corn syrup in the candy industry. Krno John M.), Manufact. Confectioner, 1955, 35, № 6, 40, 88, 89 (англ.)

При произ-ве карамели обычно употребляют патоку с декстрозным эквивалентом (ДЭ)-42. Высокоосахаренная патока с ДЭ, равным 50, содержит меньше декстринов и больше сахаров и является поэтому худшим антикристаллизатором. При применении ее т-ра увариваемой смеси повышается на 1—2°. Наиболее пригодна для приготовления карамели патока, очищ. ионитами, так как она меньше повышает цветность массы. Патока с ДЭ, равным 42, содержит 0,28% золы, патока высокой степени осахаривания (ДЭ-50) содержит 0,32% золы, а после обработки ионитами 0,05%. Указаны виды кондитерских изделий, которые рекомендуют изготовлять с добавлением высокоосахаренной патоки. В. Никифорова

9636. **Эксплуатация прессов для бобов какао. Кох** (Het afstellen van cacaopersen. Koch J.), Cacao, chocolade, suikerwerken, 1956, 24, № 9, 302-305 (гол.)

Рассмотрены способы контроля кол-ва отжатого масла какао и содержания его в жмыхе.

К. Герцфельд

9637. **Усовершенствование производства шоколада.**— (La fabrication du chocolat ou transposition d'un art sur le plan industriel.—), Rev. internat. chocolat., 1955, 10, № 3, 103—106 (франц.)

Рассмотрены преимущества поточного конширования шоколадных масс. Г. Н.

9638. **Дискуссия о веществах, влияющих на вкус и аромат бобов какао и шоколада. Сербулис** (Discussions about the substances influencing the flavor and aroma of cocoa beans and chocolate. Cerbulis I.), Rev. internat. chocolat., 1957, 12, № 3, 82—83 (англ.); 84—85 (франц.); 86—87 (нем.)

Приведен метод выделения из обжаренных бобов какао и шоколада содержащихся в них меланоидинов и продуктов карамелизации. Эти в-ва имеют очень сложное строение и влияют на органолептич. свойства какао-продуктов. Библ. 37 назв. Т. Ермакова

9639. **Развитие характерного вкуса шоколада. Кох** (Flavour development processes. Koch J.), Rev. internat. chocolat., 1955, 10, № 11, 454—456 (нем.)

Обсужден вопрос развития характерного вкуса шоколадных изделий в зависимости от технологии обработки бобов какао и шоколадной массы. Показано, что решающими факторами являются ферментация бобов, обжарка и обработка шоколада на коншмашине. Частичная замена масла какао другими жирами не дает положительных результатов. Т. Сабурова

9640. **Аромат шоколада. Кох** (De aroma van chocolade. Koch J.), Cacao, chocolade, suikerwerken, 1957, 25, № 6, 208, 211, 212 (гол.)

Найдено, что специфич. аромат какао усиливается при обработке шоколадной массы ультразвуком, заменяющим темперирование или длительное действие воздуха. К. Герцфельд

9641. **Разрешенные нормы добавок к шоколаду и какао-продуктам.**— (Comparaison des dispositions légales sur le chocolat et les produits à base de cacao.—), Rev. internat. chocolat., 1955, 10, № 5, 187—194; 196—199; № 6, 232—239 (франц., нем.)

Международным бюро по какао и шоколаду рассмотрены вопросы, связанные с введением, помимо пряностей и ароматич. в-в, следующих добавлений: миндаль, орехи, сухое молоко, мед, сухофрукты, мальц-экстракт, грецкий орех, кофе, сахар желтый (тростниковый), кленовый и др. Перечислены страны, в том числе: ФРГ, Франция, Швейцария, США, в которых указанные добавления разрешаются в кол-ве ⩽5% (большей частью — в шоколадной глазури). Международное бюро допускает только миндаль, орехи, молоко цельное и сухое и мед. Максимально допустимое содержание в шоколаде (в %): воды 3 (Аргентина, Бразилия) и 2,5 (ФРГ), сырой клетчатки 7 (Канада), золы общей 2,5 (Аргентина, Бразилия) и 8 (Канада), минер. примесей 0,3 в пересчете на обезжиренную массу без сахара (ФРГ) и 0,4 (Канада). Допустимое содержание в горьком и сладком шоколаде (в %): сахара 40—68, какао 20—48, масла какао 6—19 (ФРГ, Франция, Голландия, Канада, Швейцария, Швеция). Международное бюро установило следующие нормы для молочного шоколада (в %): сахара ⩽60%, какао ⩾25, молочного жира ⩾3, сухого в-ва цельного молока 12,5%. В Канаде 25% сахара в молочном шоколаде разрешено заменять глюкозой. Б. Кафка

9642. **Определение границы текучести пластических веществ [шоколадных масс и кувертюра]. Клейнерт** (Die Bestimmung der Fließgrenze an plastischen Substanzen. Kleinert J.), Gordian, 1957, 56, № 1351, 20—25 (нем.)

На основании эксперим. данных и математич. анализа установлено, что определение границы текучести (предельного напряжения сдвига) в-в, обладающих пластич. вязкостью, следует выполнять в ротационных вискозиметрах при градиенте скорости ⩾ 15^{-1} сек. и при малом (3—4 *мл*) расстоянии между цилиндрами. Дана схема устройства вискозиметра Эпрехта.

В. Реутов

9643. **Возражения против некоторых утверждений статьи Клейнерта «Определение границы текучести пластических веществ». Финке** (Entgegnung zu der Arbeit von Herrn Dr. J. Kleinert: «Die Bestimmung der Fließgrenze an plastischen Substanzen». Fincke Albrecht), Gordian, 1957, 56, № 1354, 9—10 (нем.)

Возражения против утверждений Клейнерта, что Финке неправильно считает шоколадную глазурь лишенной пластич. вязкости. См. пред. реф. В. Реутов

9644. **Определение примеси посторонних жиров в какао-продуктах. Часть II. Оптический метод обнаружения посторонних жиров в масле какао и не содержащих молока шоколаде и шоколадной глазури. Пурр** (Über die Fremdfett-Bestimmung in Kakao-Erzeugnissen. II. Optische Analysenverfahren zum Fremdfett-Bestimmung in Kakao-Preßbutter, milchfreier Schokolade und milchfreier Überzugsschokolade. Purr A.), Fette, Seifen, Anstrichmittel., 1955, 57, № 2, 120—125 (нем.; рез. англ., франц., исп.); № 3, 173—178 (нем.)

Добавление к маслу какао (МК) постороннего жира (Ж) в кол-ве 5% и более может быть обнаружено хим. и физ. методами (М). Ж экстрагируют из шоколада (Ш) и после 3-кратного фракционирования ацетоном при —12° получают фракцию, обогащенную ненасыщ. глицеридами. Определением хим. констант (кислотное число, число омыления, йодное число) можно доказать наличие ⩾5% постороннего Ж., напр., кокосового масла; при добавлении к МК смеси посторонних Ж этих констант недостаточно, необходимы еще рефрактометрич. и абсорбционно-спектрофотометрич. методы анализа. Приведена табл. коэф. рефракции жирных к-т и глицеридов при ~20 и 40°, полученных из чистого МК и из смеси его с различными посторонними Ж (10 видов). Часть I см. РЖХим, 1955, 47876.

Т. Ермакова

9645. **Витокан Н — специальный жир для кондитерской промышленности. Бениц** (Witocan H — Spezialfett für die Süßwarenindustrie. Baenitz Wolfgang), Lebensmittel Ind., 1957, 4, № 4, 130 (нем.)

Сообщается о применении при выработке десертного шоколада, шоколадных глазурей и шоколадных конфет заменителя масла какао — спец. жира Витокан Н (т. пл. 34—36°, т. затв. 32—34°), содержащего на-

туральные растительные масла. Лучшие результаты получаются при смешивании его с какао-порошком или тертым какао с малым содержанием какао-масла. Для глазировки конфет применяют глазурь, содержащую (в %): какао-порошка, сильно обезжиренного 20; Витокана Н 40; сахарной пудры 40. Витокан Н совместим с различными добавками (вино, кофе, тертые орехи), но не совместим с какао-порошком, обработанным щелочью, и не допускает сильного перегрева массы в процессе произ-ва. М. Серебряков

9646. Молочное какао, солодовое какао, белковое какао.— (Milchkakao, Malzkakao, Eiweisskakao.—), Rev. internat. chocolat., 1955, 10, № 3, 107—108 (нем.)

Описаны способы произ-ва смесей, содержащих какао-порошок и 15—20% сухого молока, сухого солода или сухого белка. Г. Н.

9647. Последействие в крахмальных желейных конфетах. Влияние времени сжатия на деформацию крахмальных желейных конфет. Стерлинг (Strain retardation in starch jelly candy. Time of loading and strain retardation in starch jelly candy. Sterling Clarence), Food Res., 1956, 21, № 4, 491—501; № 5, 546—554 (англ.)

Крахмальные желейные конфеты (КЖК), через 24 часа после изготовления, подвергали сжатию в течение 20 мин. Регистрацию изменений деформации производили непрерывно в течение всего периода опыта — под нагрузкой и после ее снятия. С увеличением времени приложения нагрузки возрастает время последействия. Остаточная деформация уменьшается с увеличением времени нагружения. При повторении приложения нагружения гель показывает более высокие упругие свойства и упрочняется. На основании полученных результатов в КЖК предполагается наличие сетчатой решетки из молекул крахмала с водородными связями в местах соединения молекул, в которых находится пучек свободных или менее прочно связанных молекул крахмала. Поведение при сжатии и после него объясняют таким расположением молекул, допуская также, что с увеличением сжатия происходит параллелизация молекул крахмала с образованием новых мицелл или повышением прочности старых с повышением давления. Г. Новоселова

9648. Содержание витаминов в разных видах и сортах винограда. Радлер (Der Vitamingehalt der Moste verschiedener Rebenarten und -sorten. Radler F.), Experientia, 1957, 13, № 8, 318 (нем.; рез. англ.)

Микробиологическим методом изучено содержание пиридоксина (I), пантотеновой (II) и никотиновой к-т и биотина в соках ста видов и сортов винограда. В зависимости от вида и сорта содержание I составляет 0,3—2,9 *мг/л*, II 0,3—3,4 *мг/л*, никотиновой к-ты 1,8—8,8 *мг/л*. Содержание биотина в винограде ничтожно. Показано, что содержание I и II значительно ниже в культурных разновидностях винограда (0,5 *мг/л* и 1,0 *мг/л*), чем в винограде *V. cinerea*; *V. riparia*; *V. solonis; V. silvestris* (1,8 *мг/л* I и 2,0 *мг/л* II). По содержанию никотиновой к-ты культурные сорта винограда мало отличаются от диких. Т. Сабурова

9649. Количественное изучение процесса разложения красящего вещества земляники. Маркакис, Ливингстон, Феллерс (Quantitative aspects of strawberry pigment degradation. Markakis Pericles, Livingston Gideon E., Fellers Carl R.), Food Res., 1957, 22, № 2, 117—130 (англ.)

Изучен процесс разложения под влиянием различных факторов чистых р-ров пеларгонидин-3-моноглюкозида (I), главного красящего в-ва земляники, обусловливающего ее красную окраску. В отсутствие O_2 при pH 2,0—3,4 и 45—110° I разлагается согласно р-ции первого порядка. В присутствии O_2 и аскорбиновой к-ты разложение пигмента ускоряется. Обработка земляничного сока ферментами, вызывающими окисление аскорбиновой к-ты, удаление O_2, и хранение сока в атмосфере N_2 увеличивает стойкость окраски земляничного сока. При кратковременном нагревании сока при высокой т-ре пигмент разрушается в меньшей степени, чем при обычном режиме пастеризации при более низкой т-ре. Добавление к р-рам I 5-оксиметил-2-фурфурола способствует разрушению пигмента, а добавление тиомочевины, пропилгаллата и кверцетина повышает его стойкость. Т. Сабурова

9650. Ускорение дозревания плодов и овощей. Страньеро (Speeds fruit, vegetable ripening. Straniero Diego), Food Engng, 1957, 29, № 5, 68, 71 (англ.)

Краткое описание применяемой в Италии и Франции улучшенной техники быстрого дозревания свежих плодов и овощей, удлинения срока их хранения и предохранения от порчи вредителями. Спец. помещения оборудованы машинами и приборами для дозировок газовых смесей, охлаждения, вентиляции, подогрева с автоматич. контролем и регулированием процессов. Дозревание проводят в атмосфере смесей кислорода и азота, которые ускоряют его до 2—5 дней вместо 2 месяцев. При хранении кислород в поступающем газе заменяют азотом. Для фумигации применяется искусств. атмосфера, стимулирующая дыхательную активность насекомых и содержащая небольшое кол-во CH_3Br. В. Грживо

9651. Хроматографическое определение кислот и сахаров для оценки вкуса плодов, ягод и овощей. Йордан, Корте, Зенгбуш (Die papierchromatographische Bestimmung der einzelnen Säure- und Zuckerarten als Grundlage für die Auslese auf Wohlgeschmack bei Obst, Beerenobst und Gemüse. Jordan Chr., Korte F., Sengbusch R. von), Züchter, 1957, 27, № 2, 69—76 (нем.)

Для определения к-т 0,002 *мл* сока (сухого) наносят на бумагу. Р-ритель бутанол — лед. уксусная к-та — вода (8 : 1 : 5) сушат при 20°, проявитель р-р бромфенолового голубого (40 *мг* индикатора в 95 *мл* этанола и 5 *мл* воды и 0,1 н. р-р NaOH до pH 5). Для определения сахаров — проявитель р-р, содержащий 5 *г* мочевины в 20 *мл* 2 н. HCl и 80 *мл* этанола. По хроматограмме можно судить о колич. и качеств. различиях в содержании к-т и сахаров по видам плодов и по их сортам и о вкусе плодов. Исследованы лимоны, пампельмусы, апельсины, мандарины, бананы, виноград, ананасы, яблоки, груши, черная смородина, малина, земляника, сливы, горох, брюква, шпинат, бобы, морковь, томаты, свекла, сельдерей, порей, красная, белая, цветная и брюссельская капуста, а также продукты переработки плодов и овощей. Н. Токмачева

9652. Особенности хранения яблок в Молдавии. Фрайман И. А., Тр. Молд. н.-и. ин-т садоводства, виноградарства и виноделия, 1957, 3, 183—248

Установлена необходимость различных сроков реализации плодов из разных районов произрастания. Плоды позднего сбора сохраняются лучше, чем плоды раннего сбора. Стойкость плодов, собранных с южной стороны кроны, превышает стойкость плодов с северной стороны. Бумажная обертка удлиняет сроки хранения плодов. Плоды разных помологич. сортов при хранении различаются по убыли веса. Показана возможность определения сравнительной лежкости плодов по «сопротивляемости» яблок наступлению анаэробного обмена. Наиболее целесообразно хранение плодов в местах их выращивания. Г. Новоселова

9653. Предварительная упаковка плодов и овощей в пластические и целлюлозные пленки. Либьон (Préemballage des fruits et légumes sous matières plastiques et cellulosiques. Libion R.), Emballa-

ges, 1956, 26, № 164, 217, 219, 220, 223, 225, 227 (франц.)

Рассмотрена целесообразность упаковки плодов и овощей в прозрачные синтетич. и целлюлозные пленки. Пленка должна обладать определенной газо- и паропроницаемостью, обеспечивающей внутри пакета конц-ию O_2, равную 3—5%. Приведены кол-ва O_2, необходимые для дыхания различных плодов и овощей, влаго- и газопроницаемость пленок, применяемых для упаковки. Указаны пленки, рекомендуемые для упаковки различных продуктов. Т. Сабурова

9654. **О технологии замороженных растительных продуктов.** Яковлев (De la technologie des aliments végétaux congelés. Suite. Jakovliv G.), Rev. prat. froid, 1956, 12, № 33, 47—48 (франц.)

Рассматривается влияние т-ры на ферментативную активность, условия для ее полного или временного подавления. Указывается, что в слабо кислотных продуктах (овощи) воздействие низких т-р (—17° и ниже) не обеспечивает инактивации ферментов, вследствие чего овощи обязательно бланшируют перед замораживанием. Для кислотных продуктов, как, напр., для фруктов, т-ра ~0° может вызвать временную задержку ферментативной активности, а при —12° и ниже почти полную инактивацию. Приводятся данные о некоторых ферментах и о содержащихся в фруктах и овощах естественных в-вах, подавляющих ферментативную активность.

См. РЖХим, 1957, 25269, 36333. В. Грживо

9655. **Подготовка, упаковка и замораживание овощей.** Холл (The preparation, packaging and freezing of vegetables. Hall A. J.), Austral. Food Manufact., 1957, 26, № 10, 82, 84, 88 (англ.)

Для очистки моркови от кожицы рекомендуют обработку паром в автоклаве в течение 20—30 сек. под давл. 2,8—4,2 *кг/см*, потери при очистке составляют 5,5—12% вместо обычных 25—30%; нарезанную ломтиками морковь бланшируют 2—3 мин. Головки цветной капусты режут на 4 части или разбирают на отдельные соцветия и бланшируют 2—3,5 мин. Зеленый горошек рекомендуют очищать от посторонних примесей с применением водно-масляной эмульсии, бланшировать 1,5—4 мин., сортировать по уд. весу в р-ре соли. Отмечается расфасовка замороженных продуктов в коробки из фибрового картона с отверстием наверху (на спец. расфасовочных машинах производительностью до 200 коробок в 1 мин.). Коробки укладывают в ящики из фибрового картона, выстланные целлюлозной или синтетич. пленкой. Для замораживания овощей применяют туннельные противоточные морозилки с т-рой воздуха от —21 до —40° или более экономичные контактные морозилки. Т. С.

9656. **Применение пластических пленок для упаковки початков замороженной сахарной кукурузы.** Купер (Flexible film package for frozen cob corn. Cooper Calvin C.), Quick Ffozen Foods, 1957, 19, № 11, 67—68 (англ.)

Бланшированную кукурузу упаковывали в полиэтиленовую пленку толщиной 0,038 и 0,064 *мм*, алюминиевую фольгу, покрытую полиэтиленом (толщина полиэтиленовой пленки 0,031 *мм*, толщина фольги 0,0089 *мм*); целлофановую пленку, покрытую с обеих сторон полиэтиленом; коробки из промасленного картона. Перед укупоркой из пакетов удаляли избыток воздуха, хранили опытные образцы при —13, —11°. Через 10 месяцев хранения кукуруза, упакованная в картонные коробки, потеряла 24,4% влаги, в остальных видах упаковки — 1,4—0,6%. Органолептич. оценка кукурузы, упакованной в картон, ниже, чем у остальных образцов. Кислородопроницаемость упаковочного материала существенного влияния на качество кукурузы не оказывает. Т. Сабурова

9657. **Холодильная промышленность на Западном Побережье США. Часть 1. Калифорния.** Вильямс (What's happening in frozen foods on the West Coast. Part 1. California. Williams E. W.), Quick Frozen Foods, 1957, 19, № 13, 47—51 (англ.)

Рассмотрены перспективы урожая и произ-ва замороженных плодов и овощей в Калифорнии, и предполагаемые цены на сырье и замороженные продукты. Т. Сабурова

9658. **Совершенствовать технологию консервирования плодов и овощей.** Наместников А. Ф., Самсонова А. Н., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 7, 4—6

Сообщение о достижениях советской и зарубежной технологии консервирования по материалам Международного совещания специалистов консервной пром-сти. Г. Н.

9659. **Переработка фасоли без волокна и лимской фасоли.** Датчер (Utilization of snap beans and lima beans. Dutcher A. W.), Canning Trade, 1957, 79, № 48, 6—7, 15 (англ.)

Отмечаются наиболее ответственные моменты в технологии произ-ва консервированной овощной фасоли, от которых зависит качество готовой продукции. Фасоль должна быть собрана в оптимальной стадии зрелости, хранить сырье до переработки следует при 0°. Необходимо точное соблюдение режима бланширования. Т. Сабурова

9660. **Понижение качества зеленого горошка при его хранении перед переработкой.** Хас (Qualitätsverschlechterung von grünen Erbsen zwischen Ernte und Verarbeitung und ihre Ursachen. Haas W.), Industr. Obst. und Gemüseverwertung, 1956, 41, № 9, 179—185 (нем.)

Изучены хим. и физ. изменения, происходящие в зеленом горошке при его хранении в период между моментом сбора и переработкой. При этом в горошке понижается содержание сахаров и аскорбиновой к-ты, повышается жесткость горошка, бледнеет окраска, резко увеличивается бактериальная обсемененность и появляется неприятный кисловатый привкус. Эти изменения наиболее интенсивны при хранении лущеного горошка, особенно при наличии большого кол-ва поврежденных зерен. Рекомендуется строго соблюдать оптимальное число оборотов лущильной машины и тщательно промывать холодной водой горошек после лущения. Т. Сабурова

9661. **К определению качества консервированного зеленого горошка.** Шнейдер (Zur Bestimmung der qualitativen Eigenschaften von Konservenerbsen. Schneider Alfred), Lebensmittelindustrie, 1955, 2, № 10, 252—253 (нем.)

Рекомендуется определять степень зрелости горошка по плотности его ткани текстурометром. Найдена прямая зависимость между плотностью ткани горошка, содержанием сухих в-в и физиологич. состоянием зрелости. Результат измерения плотности горошин зависит от их размера и от сорта горошка. Приведена таблица зависимости между содержанием сухих в-в и плотностью горошин для двух различных сортов. Е. Курганская

9662. **Стандартизация работы с тендерометром.** Грехэм, Эванс (Standardisation and operation of tenderometers. Graham R. W., Evans G.), Food Manufacture, 1957, 32, № 5, 224—229 (англ.)

Указывается, что тендерометр является ценным прибором для определения степени зрелости горошка, но для получения воспроизводимых результатов необходимо соблюдение стандартных условий опыта и точная калибровка прибора. Приведены описание и схематич. чертеж прибора. Т. Сабурова

9663. Изменения зеленого горошка при консервировании. Часть I. Изменения от сбора до помещения в банки. Хейнце (Veränderungen der grünen Erbsen bei der Konservierung. 1. Mitt. Über einige Veränderungen der grünen Erbse nach dem Pflücken bis zum Eindosen. Heintze K.), Industr. Obst- und Gemüseverwert, 1957, 42, № 7, 151—154 (нем.)

Установлено, что содержание сахара уменьшается во время созревания горошка, при хранении и перевозке при высокой летней т-ре. Потеря сахара меньше при транспортировании и хранении в битом льде или ледяной воде, хотя вода растворяет некоторое кол-во сахара. У горошка, хранящегося в стручках, содержание сахара вначале увеличивается за счет перехода его из стручка. При бланшировании потеря сахара невелика. Кислотность во время созревания уменьшается, при хранении и транспортировании увеличивается. При хранении и транспортировании в ледяной воде и размельченном льде повышение кислотности меньше (то же при недолгом хранении в стручках). При бланшировании кислотность снижается. Содержание аскорбиновой к-ты (I) снижается во время созревания и в первые 2 дня хранения в стручках и сильно при бланшировании. При недолгом хранении свежего очищ. горошка изменения в содержании I невелики. Н. Токмачева

9664. Предупреждение появления посторонних привкусов в продуктах при их хранении инактивированием пероксидазы. Фаркас, Голдблит, Проктор (Stopping storage off-flavors by curbing peroxidase. Farkas D. F., Golblith S. A., Proctor B. E.), Food Engng, 1956, 28, № 1, 52—53, 152 (англ.)

Приводятся результаты исследования активности пероксидазы (П) в экстракте горошка после нагревания при различных т-рах и последующего хранения. Отмечена способность П к регенерации, особенно после прогревания экстрактов при т-ре $\leqslant$ 100°. При более сильном нагреве наблюдали также восстановление активности П по истечении некоторого времени. Напр., после нагревания в течение 6 сек. при 110° П была полностью инактивирована, после 48 час. хранения она восстановилась до 64%. В образцах, подвергавшихся нагреванию в течение 38 сек. при 130°, активность П через 24—48 час. восстанавливалась на 6%, а через 5 дней — на 10% от первоначальной величины (до нагревания экстракта). А. Емельянов

9665. Исследование консервированной моркови в сиропе. Поури, Асселбергс (A study of canned syrup-pack whole carrots. Powrie W. D., Asselbergs E. A.), Food Technol., 1957, 11, № 5, 275—277 (англ.)

Изучено влияние конц-ии сахарозы в заливочном сиропе на качество консервированной в целом виде моркови сортов Амстердам и Золотой колос. Различия в весе отделенной от сиропа моркови, зависящие от конц-ии сиропа, очень малы. Плотность мякоти моркови увеличивалась с повышением конц-ии заливочного сиропа до 35%. С повышением конц-ии сахарозы в заливочном сиропе способность отражать свет и желтизна превращенной в пюре флоэмы уменьшались, а краснота слегка увеличивалась. Морковь Амстердам и Золотой колос обладали наилучшим, типичным вкусом без горько-кислого привкуса при конц-иях сахарозы в заливочном сиропе 25 и 30%. А. Кононов

9666. Влияние методов консервирования на развариваемость, консистенцию и качество некоторых старых и новых сортов батагов. Мак-Коннелл, Готшалл (Effects of canning on new and familiar sweet potato varieties with particular emphasis on breakdown and firmness. McConnell E. R., Gottschall P. B.), Food Technol., 1957, 11, № 4, 209—215 (англ.)

9 сортов батагов консервировали с заливкой 25—30%-ным сахарным сиропом и без заливки с применением вакуум-укупорки. Структура (волокнистость) и вкус консервированных батагов зависят только от их сорта. Район выращивания и длительность предварительного хранения на структуру и вкус батагов не влияют. Бататы, залитые сахарным сиропом, получили более высокую оценку, чем консервированные без заливки, имели более твердую консистенцию и лучше сохранили свою форму. Предварительное хранение увеличивает твердость батагов, залитых сиропом, и уменьшает твердость батагов, консервированных без заливки. Т. Сабурова

9667. Консервирование бананов. Диас, Джайн, Лал (Investigations on the canning of bananas. Dias D. P., Jain N. L., Lal Girdhari), Trop. Agriculturist, 1955, 61, № 1, 37—41 (англ.)

Описание технологии консервирования бананов: очищ. нарезанные ломтиками плоды выдерживают 15—45 мин. в 2,5%-ном р-ре $CaCl_2$, промывают 0,05%-ным р-ром лимонной к-ты, укладывают в банки, заливают горячим сиропом, содержащим 25—30% сахара и 0,2% лимонной к-ты, эксгаустируют 6—7 мин. в кипящей воде, закатывают банки и стерилизуют при 100° или под давлением и немедленно охлаждают в токе холодной воды. Т. Сабурова

9668. Защита от потемнения вследствие окисления консервированной и замороженной мирабели и ренклодов. Хейнце (Über eine praktische Möglichkeit der Verhinderung der oxydativen Bräunung bei Mirabellen und Renekloden. Heintze K.), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1957, 42, № 8, 167—168 (нем.)

Показано, что потемнение окраски консервированных и замороженных мирабели и ренклодов происходит вследствие окисления полифенолов кислородом воздуха. Во избежание последующего потемнения рекомендуют уложенные в банки, залитые сиропом и укупоренные плоды перед стерилизацией выдерживать 12—14 час. при 20°, весь находящийся в банке кислород расходуется при этом на дыхание плодов. Замораживать плоды следует в воздухонепроницаемых полиэтиленовых пакетах; размораживание плодов производится так же без доступа воздуха до вскрытия пакета. Т. Сабурова

9669. Вопросы механизации и автоматизации консервного производства. Миролюбова М. Н., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 7, 8—12

Сообщение о докладах на заседаниях секции Международного совещания специалистов консервной пром-сти в Одессе с участием представителей СССР, НРБ, ВНР, РНР, КНР, Чехословакии. Г. Н.

9670. Термоиндикаторный метод контроля за работой автоклава. Георгиев К. Д., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 7, 44

Рекомендуется применение в качестве термоиндикаторов (Т) фенантрена (т. пл. 100°), пирамидона (т. пл. 108°), бензонафтола (т. пл. 110°), антипирина (т. пл. 112°), атропина (т. пл. 115°), флоурена (т. пл. 116°), серы или йодоформа (т. пл. 119°), бензойной или пикриновой к-т (т. пл. 122°). 100 *г* сухого измельченного Т смешивают с 0,01—0,02 *г* анилиновой краски и расфасовывают в пакетики из целлофана (25 × 15 *мм*). Пакетик помещают в сухую консервную банку, закатывают и помещают в автоклав. После стерилизации по изменению или сохранению окраски определяют была ли достигнута т-ра стерилизации. Г. Новоселова

9671. Гари — пищевой продукт Нигерии. Спиккетт, Скуайрс, Уорд (Gari from Nigeria. Spickett R. G. W., Squires Jean A., Ward

J. B.), Colon. Plant and Animal Prod., 1955, 5, № 3, 230—238 (англ.)

Приведены результаты изучения хим. состава и питательной ценности гари — пищевого продукта, полученного из корней маниока (*Manihot utilissima*) и являющегося главным продуктом питания населения Западной Африки. Приводится методика приготовления. Т. Сабурова

9672. **О развитии плесневых грибов на варенье и мармеладе. Мальчевский** (Zusammenfassende Übersichtsberichte. Über den Verderb von Obstdauerwaren durch Schimmelpilze. Maltschewsky N.), Z. Lebensmittel-Untersuch. und -Forsch., 1955, 102, № 3, 172—185 (нем.)

Рассмотрены возможные источники заражения варенья и мармелада спорами плесневых грибов (ПГ) и условия произ-ва и хранения указанных продуктов, способствующие развитию ПГ. Сахар и сахарные сиропы могут служить источником попадания спор ПГ в варенье и мармелад. Наиболее часто сахар бывает загрязнен спорами *Penicillium* и *Aspergillus*; реже спорами *Mucoraceae* и *Fungi imperfecti*. Виды ПГ, обсеменяющих плоды, многочисленны и разнообразны. Приведены литературные данные о влиянии окружающих условий некоторых хим. в-в и величины pH на развитие ПГ на варенье и мармеладах. Т. Сабурова

9673. **Улучшение качества плодовых начинок для пирогов. Мойлс, Строн** (Improved formulae for canned fruit pie fillings. Moyls A. W., Strachan C. C.), Food in Canada, 1957, 17, № 7, 18—19 (англ.)

Изучена возможность улучшения качества и повышения стойкости консистенции пастеризованных начинок при 0° и 21°. Опыты проводили с начинками абрикосовыми, персиковыми, сливовыми и вишневыми, соответственно содержащими 31—34%, 30—34%, 33—35% и 38—43% сухих в-в при pH 3,38—3,82. Частичная замена крахмала низкометоксилированным пектином увеличивает теплопроводность начинок, что значительно облегчает технологию произ-ва, улучшает внешний вид и повышает стойкость консистенции при холодильном хранении начинок, уменьшая их расслаивание. Т. Сабурова

9674. **Вопросы химии, химико-технического контроля и микробиологии в консервном производстве. Немец С. М.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 7, 18—19

Сообщение о работе секции химии, химико-технич. контроля и микробиологии Международного Совещания специалистов консервной пром-сти в Одессе с участием представителей СССР, ПНР, НРБ и Чехословакии. Г. Н.

9675. **Производство плодовых соков во Франции и в заморских территориях. Д'Обонн** (La production des jus de fruits dans la métropole et les territoires d'outre-mer. D'Eaubonne G.), Rev. techn. ind. aliment., 1956, 4, № 36, 70—71 (франц.)

Приведен ассортимент соков, вырабатываемых из винограда, яблок, томатов, абрикосов, черной смородины, малины, апельсинов, пампельмуса, ананасов, перечисляются страны, импортирующие эти соки (Англия, Германия, Бельгия, Канада, Швейцария, Швеция, Индия, о-в Маврикий, Гваделупа, Французская Западная Африка, Французская Экваториальная Африка, Ла-Реюньон, Камерун). В. Павлова

9676. **Разработка способа производства соков из томатов и моркови. Василевский** (Opracowanie metody produkcji soków pitnych z pomidorów i marchwi. Wasilewski Z.), Przem. spożywczy, 1955, 9, № 7, 305—306 (польск.)

Получение высококачественных соков из томатов и моркови обеспечивается тщательным отбором сырья, инактивацией ферментной системы мезги, быстрым нагревом мезги до > 85°; использованием быстроходных дробилок и экстракторов для извлечения сока при ограниченном доступе воздуха. Сорта томатов и моркови с повышенным содержанием аскорбиновой к-ты и каротина наиболее пригодны для выработки напитков. Гомогенизация необходима только для морковного сока. Разлив соков производят обычным методом с учетом необходимости сохранения витаминов. Г. Ошмян

9677. **Химическая и технологическая характеристика пастеризованного томатного сока из различных сортов томатов. I. Бонев** (Принос към химичната и технологичната характеристика на пасиран и стерилизиран доматен сок из някои сортове и линии домати. (Първо съобщение). Бонев М.), Научн. тр. Висш. ин-т хранит. и вкус. пром-ст. Пловдив, 1956, 3, 315—323 (болг.; рез. русск.)

Приведены результаты хим.-технологич. характеристики пастеризованного томатного сока, полученного из вновь выведенных в Болгарии сортов томатов. Во всех соках содержание растворимых сухих в-в составляет 6,38—5,78%, т. е. превышает установленную миним. допустимую норму (5,5%); содержание сахаров составляет 4,06—3,40%, общая кислотность 0,40—0,28%, отношение содержания сахара к содержанию к-ты 14,25—8,22. Т. Сабурова

9678. **Изменение окраски сухого томатного сока, полученного методом вакуум-сушки. Ван, Бохарт** (Observations on the color of vacuum-dried tomato juice powder during storage. Wong Francis F., Bohart George S.), Food Technol., 1957, 11, № 5, 293—296 (англ.)

Образцы сухого сока хранили в течение 12 месяцев при 21, 32 и 37° в герметич. таре в присутствии воздуха, в атмосфере азота, в вакууме, со вложением в тару обезвоживающего в-ва и без такового. Содержание ликопина определяли спектрофотометрически, а интенсивность окраски колориметром Хентера. Изменение окраски происходило наиболее интенсивно в присутствии воздуха. Изменение интенсивности окраски сопровождалось изменением оттенка. Ликопин хорошо сохранялся в атмосфере азота и при применении вакуум-укупорки; присутствие обезвоживающего в-ва влияния не оказывало. Т. Сабурова

9679. **Устойчивость ликопина. I. Разложение под влиянием кислорода. II. Окисление при нагревании плодовой мякоти томатов. Кол, Капур** (The stability of lycopene. I. Degradation by oxygen. II. Oxidation during heating of tomato pulps. Cole E. R., Kapur N. S.), J. Sci. Food and Agric., 1957, 8, № 6, 360—365; 366—368 (англ.)

Изучена скорость разложения под влиянием O_2 и нагревания при 65 и 100° сухого ликопина (I) и I, растворенного в гексане и петр. эфире. Скорость разложения I увеличивается с повышением т-ры и продолжительности нагревания и резко увеличивается в присутствии следов солей меди. При 50° в токе O_2 сухой I расщепляется с образованием ацетона, метилгептенона, левулинового альдегида, левулиновой к-ты и возможно глиоксаля и метилглиоксаля. Аналогичные в-ва образуются при нагревании в присутствии O_2 мякоти томатов, отделенной центрифугированием от жидкой фазы. Скорость изменения окраски мякоти зависит от т-ры нагревания, наличия O_2 и освещенности. Т. Сабурова

9680. **Бактериальная порча томатопродуктов и новый метод бактериологического контроля. Кострова Е. И.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 7, 42—44

На основании эксперим. оценки методов микробиологич. контроля томатопродуктов предложено изменить существующую схему микробиологич. контроля,

положив в основу контроля метод посева на чашки Петри и дополнив его микропосевом. Г. Н.

9681. Оценка Сельскохозяйственным обществом ФРГ плодовых соков производства 1956 г. Кох (Die DLG-Leistungsprüfung fur Süßmoste 1956. Koch Julius), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1956, 41, № 10, 201—203 (нем.)

Приведены результаты оценки образцов натуральных плодово-ягодных соков выработки 1956 г. в соответствии требованиям С.-х. о-ва ФРГ. Т. Сабурова

9682. К распознаванию летучих кислот в плодовых соках. Мелиц, Матцик (Zur Kenntnis der in Obstsätten vorkommenden Flüchtigen Säuren. Mehlitz Alfred, Matzik Bernhard), Industr. Obst- und Gemüseverwertung, 1956, 41, № 14, 308—314 (нем.)

Приведены результаты анализов свежих соков из яблок, груш, вишен, земляники, красной, белой и черной смородины, черники, крыжовника, ежевики, винограда, лимонов, апельсинов, грейпфрутов и ананасов на содержание летучих к-т, свободных и связанных в форме эфиров. Исследованию подвергались необработанные соки, а также соки после ферментативной обработки; приводятся данные содержания растворимых в-в по рефрактометру, общего кол-ва свободных к-т, содержания летучих к-т, молочной к-ты, летучих эфиров, pH. Во всех образцах найдены муравьиная и уксусная к-ты; в яблочных соках, кроме того, масляная к-та и неидентифицированные к-ты с R_f = 0,15—0,17. В вишневом соке обнаружена салициловая к-та, в черничном — бензойная к-та, в ананасном — пропионовая, масляная, валериановая, капроновая, а в лимонном и апельсинном соках — неидентифицированные к-ты с R_f = 0,04—0,06 и с R_f = 0,09—0,11. Аналогичные данные приводятся для соков из яблок, хранившихся до 45 дней; установлено значительное увеличение общего кол-ва летучих к-т по мере увеличения продолжительности хранения яблок и груш, из которых получены соки. Начало см. РЖХим, 1958, 6261. В. Гrживо

9683. Производство виноградного сока. I, II. Фланзи (La science du jus de raisin. L'industrie du jus de raisin. I, II. Flanzy Michel), Compt. rend. Acad. agric. France, 1956, 42, № 6, 320—322; Bull. mens. Soc. centr. agric. Aude, 1956, 137, № 10, 237—240 (франц.)

I. Даны рекомендации по выбору сортов винограда для произ-ва сока. Виноград для произ-ва сока снимается не вполне зрелым во избежание излишнего содержания сахара в соке. При произ-ве сока недопустимо присутствие на ягодах следов инсектицидов и фунгицидов, поэтому рекомендуется мойка винограда до прессования. Для улучшения аромата сока рекомендуется купажировать его соком плодов, обладающих приятным ароматом (малина, ананас). Рассмотрены процессы, происходящие в соке после его экстракции.

II. Рассмотрен процесс произ-ва сульфитированных соков. Сбор винограда производят по возможности в прохладное время, виноград подают к прессам свежим и без раздавленных и поврежденных ягод. Не допускается непосредственный контакт сока с железом и медью. Сульфитацию сока производят по мере его экстракции добавлением 0,05% SO_2 (предпочтительно в виде водн. р-ра) и после осветления добавлением 0,07% SO_2. Описана технология получения мацерированного сока: сок, полученный из целого винограда и выдержанный в течение 5—10 дней (в зависимости от т-ры), смешивают с соком, получаемым прессованием выжимок. Указывается, что для такого сока 0,1% SO_2 является максим. дозой. Даны указания по использованию отходов произ-ва для получения SO_2. В. Павлова

9684. Научные основы производства и хранения виноградного сока. Гарино-Канина, Сударио (Fondamenti scientifici della technica della preparazione e della conservazione dei succhi d'uva naturali. Garino-Canina E., Sudario E.), Riv. viticolt. e enol., 1957, 10, № 7, 227—240 (итал.)

Обзор. Библ. 15 назв. А. П.

9685. Производство виноградного сока. Фланзи (L'industrie du jus de raisin. Flanzy Michel), Bull. mens. Soc. centr. agric. Aude, 1956, 137, № 7, 218—222 (франц.)

Описаны произ-во и хранение сульфитированного виноградного сока. Ввиду высокого содержания сахара в виноградном соке невозможно применение деревянной тары для его хранения, сахар и O_2 оказывают вредное влияние на цементные резервуары. Наилучшим средством изоляции цемента является слой винного камня. При неполном покрытии резервуара винным камнем или использовании новых резервуаров рекомендуются различные покрытия («эноплассти», «флинткот»). Наиболее пригодны для произ-ва соков сорта: Арамон, Терре, Кариньян белый, Маккабё. Сбор винограда проводят до наступления полной зрелости, с оптимальной сахаристостью 15 ± 1%. В. Павлова

9686. О полифенолах виноградного сока и соков семячковых плодов. I. Реакция Белавуана и ее основы. Ренчлер, Таннер (Über Polyphenole der Kernobst- und Traubensäfte I. Mitt. Die Balavoine-Reaktion und ihre Ursache. Rentschler H., Tanner H.), Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1956, 47, № 1, 28—32 (нем.; рез. англ., франц.)

Дан критич. разбор цветной р-ции Белавуана, рекомендуемой для обнаружения примеси к виноградному вину вина из косточковых плодов (красное окрашивание эфирной вытяжки при добавлении *n*-фенилендиамина в присутствии аммиака). Р-ция не обусловлена присутствием кверцетина, кверцитрина или кофейной к-ты. Дальнейшие исследования показали, что хинная к-та, обнаруженная ранее в соках семячковых плодов, связана с кофейной к-той, образуя хлорогеновую к-ту. Т. Сабурова

9687. Гранат, как сырье для получения сока, дубильных веществ и пектина. Шульц, Кведер, Главаш (Plod divljeg nara kao sirovina za dobivánje voćnog soka, tanina i pektina. Šulc Delimir, Kveder Heda, Glavaš Andrija), Kemija u industriji 1957, 6, № 4, 105—111 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

Химические и технологич. исследования показали, что гранат *(Punica granatum)* является ценным сырьем для получения сока, богатого витаминами и минер. в-вами (выход 33%), дубильных в-в (выход 7%) и пектина (выход 1%). Семена граната (выход 17%) идут на корм скоту. Т. Сабурова

9688. Технология производства плодовых соков. Сообщение II. Полярографическое определение кислорода в соках. Монцини, Боталла, Дагетта (Tecnologia dei succhi di frutta. Nota II. Determinazione polarografica del contenuto in ossigeno dei succhi di frutta. Monzini Andrea, Botalla Giuseppina, Daghetta Alberto), Chimica, 1957, 33, № 4, 157—160 (итал.)

Разработан метод определения O_2 в соках при помощи полярографа (радиометр РОЗ) при величине диффузионного тока 0,4 *в* и т-ре сока 24—26°. Калибровку полярографа производили по результатам определений O_2 микрометодом Ван-Слайка. Приведены схема прибора и кривые определений O_2 в абрикосовом, грушевом, персиковом и апельсинном соках до

и после их насыщения воздухом. Сообщение I см. РЖХим. 1956, 17988. А. Марин

9689. **Содержание аскорбиновой кислоты в замороженных концентрированных плодовых соках.** Джонс, Бланчард (Ascorbic acid content of concentrated frozen fruit juices. Jones J. B., Blanchard J. F.), Chem. in Canada, 1957, 9, № 5, 56, 58, 60 (англ.)

Содержание аскорбиновой к-ты (I) в разбавленных, в соответствии с указаниями на этикетке, замороженных концентратах соков совпадало с литературными данными. Замороженные соки нецитрусовых плодов (за исключением соков ананаса и других с добавкой апельсинного сока) не содержат существенного кол-ва I. Разб. замороженные конц. соки апельсина и грейпфрута в домашней таре при 7—10° сохраняли через 4 и 7 дней соответственно ~85 и 80% I, а в открытых лакированных луженых жестянках — 80 и 70% I. Хранение соков при < 5° позволяет сохранить через 4 и 7 дней 93 и 89% I. Соки из нелакированных луженых жестянок имели повышенное содержание I, вследствие присутствия в нем закисного железа. А. Кононов

9690. **Пастеризаторы, вращающие банку.** Прутхи (Spin-pasteurization. Pruthi J. S.), Indian Food Packer, 1957, 11, № 5-6, 11—14 (англ.)

Опытами с концентратом апельсинного сока (42% сухих в-в, pH 3,5) установлено, что для получения оптимальных результатов для стандартных металлич. банок величина незаполненного пространства должна быть 6,4 *мм*, скорость вращения банки 150 об/мин, при 97° продолжительность нагревания 75 сек., при этом содержимое банки нагревается до 79°. Затем банки охлаждают под водяным душем в течение 2,25 мин. до 35—38°. Потери аскорбиновой к-ты (I) и каротина при пастеризации ничтожны. При хранении при 5° пастеризованные концентраты не уступают по качеству замороженным. Потери I ≤ 5—15%. При 30° в течение 6 месяцев изменяются вкус и цвет пастеризованных концентратов, наблюдается бомбаж банок вследствие образования CO_2 и H_2, разрушается до 70% I. Такие пастеризаторы рекомендуют для пастеризации земляники, малины, манго, апельсинных долек. Т. Сабурова

9691. **Лабораторный фильтрпресс для извлечения сока ягод и винограда без контакта с воздухом и при заданном меняющемся давлении.** Дейбнер (Pressoir à filtre de laboratoire pour l'extraction du jus de baies de raisin a l'abri de l'air et à des pressions connues variables. Deibner Leonce), Inds aliment. et agric., 1955, 72, № 5, 323—328 (франц.)

Описана конструкция пресса, снабженного устройством для регулирования пропускания азота. Применение пресса обеспечивает возможность изучения окислительно-восстановительных потенциалов сока, содержания полифенолов и активности ферментов в процессе созревания винограда. Г. Новоселова

9692. **Значение окислительно-восстановительного потенциала для плодовых соков и его определение.** Дейбнер (Die Bedeutung des Redoxpotentials für die Fruchtsäfte und dessen Bestimmung. Deibner Leonce), Fruchtsaft-Ind., 1957, 2, № 1, 19—32 (нем.; рез. англ. франц.)

Определение окислительно-восстановительного потенциала (П) позволяет выявить изменения сока, неулавливаемые хим. анализом. Описан электрометрич. метод определения П при доступе и в отсутствие воздуха. Прибор наполняют соком и потенциометрич. измеряют П через каждые 15 мин. до тех пор, пока скорость изменения потенциала не достигнет 0,2 *мв/мин*. Опыт может длиться ≥ 3 час. Для виноградного сока установлена разность П 30 *мв*. Н. Т.

9693. **Определение кислотности соков и вин.** Зюс (Bestimmung der Gesamtsäure in Süßmost und Wein. Süß Friedrun), Lebensmittelindustrie, 1955, 2, № 8, 198 (нем.)

25 *мл* сока разбавляют 25 *мл* дистил. воды и титруют $^1/_3$ н. NaOH в присутствии фенолфталеина до розового окрашивания, не исчезающего в течение 0,5 мин. Кол-во *мл* $^1/_3$ н. NaOH равно кол-ву *г* винной к-ты в 1 *л* сока. При анализе темных соков в качестве индикатора пользуются лакмусовой бумагой. Г. Новоселова

9694. **Пластометр. Новые достижения в области конструкции саморегистрирующих консистометров.** Елкин (The plastometer. A new development in continuous recording and controlling consistometers. Eolkin Dave), Food Technol., 1957, 11, № 5, 253—257 (англ.)

Консистенция пюре не может быть измерена обыкновенными вискозиметрами. Описан непрерывнодействующий саморегистрирующий пластометр, предназначенный для измерения густоты плодового пюре при проходе по трубопроводу. Пластометр, установленный на поточной линии произ-ва пюре, обеспечивает контроль качества продукции и его показания совпадают с показаниями применяемых в США консистометров Адамса и Бостуика. Т. Сабурова

9695. **Использование сельскохозяйственных продуктов с применением микробиологической ферментации.** Нильссон (The utilization of agricultural products by microbial fermentations. Nilsson Per Eric), IVA, 1957, 28, № 3, 117—144 (англ.)

Подробно описана технологич. схема утилизации отходов бобовых культур для получения белковых продуктов, органич. к-т, пектина, антибиотиков и других продуктов (организация эксперим. з-да по использованию отходов с помощью микробиологич. брожения, ферментационные камеры, ферментаторы, аппараты, приспособления и сублимационная установка, перечень оборудования). Библ. 33 назв. В. Г.

9696. **Лабораторные опыты по дезодорации стен холодильных камер, в которых хранились цитрусовые.** Ульрих, Леблон (Expériences de laboratoire sur la désodorisation des parois des chambres froides utilisées à l'entreposage des agrumes. Ulrich R., Leblon Cl.), Rev. gén. froid, 1956, 33, № 2, 179—183 (франц.)

Для дезодорации лучшим средством является мойка стен водой с 3,5% хлорной извести или водн. р-ром формалина. Озонизация помещения (20 ч. O_3 на 1 млн. ч. воздуха в течение 3 час.) дает благоприятные результаты. В. Павлова

9697. **Консервирование молока и молочных продуктов облучением. I. Обоснование и задачи.** Голдблит, Проктор (Radiation preservation of milk and milk products. I. Background and problems. Goldblith S. A., Proctor B. E.), J. Dairy Sci., 1956, 39, № 4, 374—378 (англ.)

Стерилизация ионизирующими излучениями сопровождается нежелательными р-циями вследствие образования активированных молекул и свободных ионов окислительного и восстановительного характера. Наиболее чувствительно жидкое молоко, посторонние привкусы появляются в нем при дозах в 100 раз меньших по сравнению с требующимися. Активность нежелательных р-ций может быть ослаблена снижением т-ры (облучение в замороженном состоянии), уменьшением содержания O_2 и воды, а также введением в-в, реагирующих с освобождаемыми радикалами быстрее, чем молекулы, находящиеся в р-ре. А. Годель

9698. **Новое в сепарировании и очистке молока.** Писториус (New developments in the use of separa-

tors and clarifiers. Pistorious Keith), South Dairy Prod. J., 1956, 59, № 2, 48-49, 160-161 (англ.)

Для сепарирования и центробежной очистки холодного молока рекомендуется применять сепараторы и центробежные очистители с принудительной подачей молока в барабан сепаратора насосом. Сепарирование и центробежная очистка без предварительного подогрева молока сокращают или совсем исключают расходы тепла и холода при этих процессах, что снижает себестоимость обработки молока. Ф. Дегтярев

9699. Дробление жировых шариков при сепарировании. Липатов Н., Молоч. пром-сть, 1956, № 7, 30—31

Дробление жировых шариков зависит от т-ры сепарирования и жирности сливок. Наименьшее дробление наблюдается при 10—20°, при т-ре > 45° степень дробления резко возрастает. Чем меньше жирность сливок, тем интенсивнее дробление шариков, и наоборот. А. Прогорович

9700. Сепараторы для холодного молока. Ланг (Cold-milk separators in the dairy industry. Lang F.), Dairy Inds., 1956, **21**, № 3, 217—222 (англ.)

Обзор работ по сепарированию холодного молока на сепараторах полузакрытого и закрытого типов. Отмечено, что эффективность сепарирования холодного молока понижается при получении сливок с содержанием жира > 40%, а также при сепарировании молока, хранившегося 1—2 дня при 4°. Библ. 12 назв. Ф. Дегтярев

9701. О контроле работы пастеризаторов. Линсмайер (Schnappschüsse bei Erhitzerkontrollen. Linsmayer Albert), Dtsch. Molkerei-Ztg., 1956, 77, № 36, 1210—1212 (нем.)

Краткое описание различных устройств старой и новой конструкции, предназначенных для контроля нагревания молока и позволяющих измерять т-ру со скоростью 5 сек., повышать производительность пастеризационной установки на 20%, улучшать очистку молока, избегать коррозии металла пластин пастеризатора и повреждений капиллярных трубок, ведущих к измерительным приборам, предотвращать пенообразование в приемной воронке открытого сепаратора, обеспечивать правильную тепловую обработку сливок на барабанном пастеризаторе. 16 фотоснимков. А. Титов

9702. Оборудование из нержавеющей стали для пастеризации в потоке молока и сливок и целесообразность введения автоматических контролирующих и регулирующих приборов. Трайбер, Фальк (Durchfluß-Milch- und Rahmerhitzungseinrichtungen aus nichtrostendem Stahl und Anregungen über sachgemäße Bedienung von vollautomatischen Schalt- und Regelanlagen. Treiber H., Falk B.), Molk- und Käser.-Ztg., 1956, 7, № 29, 938—941 (нем.)

Приведена характеристика различных нержавеющих сталей, применяемых в молочной пром-сти. Даны указания по регулировке и пуску пастеризатора, ежедневной хим. очистке, дезинфекции и стерилизации оборудования. Применение автоматич. регулирующих и контролирующих приборов обосновано экономически и бактериологически. Дана схема пастеризации молока различного назначения. Р. Красова

9703. Автоматический пастеризатор туннельного типа. Гриндрод (Fully automatic tunnel pasteuriser. Grindrod John), Food Manufact., 1956, 31, № 11, 476—477 (англ.)

Описана конструкция туннельного пастеризатора голландской фирмы N. V. Bronswerk для молока, молочных напитков, плодовых соков и других продуктов, расфасованных в бутылки или консервные банки. В первой камере молоко в бутылках обрабатывают паро-воздушной смесью, нагретой до ~ 65°, во второй — до 78° и в третьей до 66°. В следующих камерах бутылки с молоком охлаждают проточной водой первоначально до 35, затем до 12°. В зависимости от объекта, подвергаемого пастеризации, возможны и другие температурные режимы в камерах, напр. соответственно 75, 90 и 100° с трехступенчатым охлаждением водой до 65, 35 и 12°. Бутылки (или банки) с молоком или другими продуктами вводят в аппарат на тележках, которые в дальнейшем из секции в секцию передвигаются автоматически. Производительность установки 2000 бутылок емк. 1 *л* в час. Для нагревания молока до 80° расход пара ~300 *кг/час.* Г. Титов

9704. Изменение цвета нагреваемого и ненагреваемого молока. V. Влияние температуры измерения, pH и добавления некоторых ионов на отражательную способность обезжиренного молока. Бертон (Colour changes in heated and unheated milk. V. The effects of temperature of measurement, pH, and the addition of certain ions on the reflectance of separated milk. Burton H.), J. Dairy Res., 1956, 23, № 1, 92—104 (англ.)

Наряду с изменением отражательной способности (ОС) обезжиренного молока при нагревании наблюдаются изменения ОС в зависимости от т-ры и pH при измерении. Повышение т-ры на 10° в пределах 1—50° повышает ОС молока на 1%. Эти явления объясняются изменением величины частиц комплекса казеинаткальцийфосфата; денатурации белков в этих условиях не происходит. ОС образцов молока, предварительно охлажденных до 0° или нагретых до 50° и затем приведенных к т-ре 20°, достигает первоначальной величины, но не тотчас же, а только через 2 часа. С повышением т-ры 40%-ных сливок на 1° ОС понижается на 0,4%. При повышении pH в пределах 5,8—6,6 ОС молока не изменяется, при pH > 6,6 ОС быстро понижается, составляя на единицу pH 5%. Добавление Ca-ионов повышает, а цитрат-ионов и фосфат-ионов понижает ОС молока, независимо от изменения pH. Эти данные соответствуют наблюдениям других исследователей. Показательными являются изменения вязкости обезжиренного молока в зависимости от тех же условий. Часть IV см. РЖХим, 1957, 65117. Н. Брио

9705. Состояние и перспективы автоматики в молочной промышленности. Часть II. Мерлин (Automation for the present and the future in the dairy industry. Part II. Merlin Don), Milk Prod. J., 1956, **47, № 4,** 8—11, 23—24 (англ.)

Описана автоматизация технологич. процессов по термич. обработке молока, укладке в штабели ящиков с молоком в бутылках, разливу молока, расфасовке мороженого и творожных изделий. Часть I см. РЖХим, 1957, 76039. Г. Титов

9706. Холод в молочном деле. Торман (Kälte im Molkereiwesen. Thormann H. U.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 8, 646—649 (нем.)

Обзорная статья. Библ. 7 назв. А. П.

9707. Охлаждение в молочной промышленности. Фрамхус (Kjølingen i meieridriften. Framhus Olav), Norsk fryserinaer., 1957, 9, № 6, 33—36, 39—42 (норв.)

Обзорная статья. Библ. 7 назв. А. П.

9708. Силиконы в молочной промышленности. Ло (Toepassingen van siliconen in de zuivelindustrie. Loo L. G. W. v. d.), Zuivel, 1956, 62, № 42, 965, 967—969 (гол.)

Обзор. Отмечено применение силиконов (С) в качестве покрытия молочных бутылок для предупреждения образования царапин на поверхности стекла, могущих быть причиной боя. Прочность при испыта-

...ии бутылок на внутреннее давление возросла после покрытия С на 28—30%. С применяют для уничтожения пены при перекачке обезжиренного молока и пахты. Библ. 10 назв. К. Герцфельд

9709. **Определение количества бактерий группы кишечной палочки в молоке методом «Bacto-Strip».** Галеслот (Het tellen van coli-aerogenes bacterien in melk met bactostrips van Bacto-Strip A. G. te Zürich. Galesloot Th. E.), Nederl. melk- en zuiveltijdschr., 1956, 10, № 3-4, 166—179 (гол.; рез. англ.)

В молоко погружают пропитанную питательной средой полоску бумаги, которая поглощает определенное кол-во (0,1 или 1 *мл*) молока; подсчет колоний производят после выдержки бумажки при 37° в течение 8—10 час. Проверка пригодности данного метода на сыром и стерилизованном молоке (обсемененном кишечной палочкой) показала, что некоторые разновидности кишечной палочки не учитываются данным методом. Автор объясняет это явление тем, что при выдержке посева в термостате видимые колонии не образуются подвижными формами кишечной палочки. При увеличении срока выдержки они образуют колонии неправильной и недостаточно отчетливой формы. В. Богданов

9710. **Ускоренный метод количественного определения кальция и магния в молоке. Мазо А. А.,** Вопр. питания, 1957, 16, № 4, 74—76 (рез. англ.)

Разработан ускоренный метод определения Ca и Mg в молоке с применением катионитов и трилона Б (I). Озоляют 5—10 *г* молока, золу растворяют в 1—2 *мл* горячего 0,5 н. р-ра HCl, доводят объем до 100 *мл* и пропускают через колонку с катионитом. Для извлечения Ca и Mg катионит обрабатывают 50 *мг* 1 н. р-ра HCl и объем фильтрата доводят до 100 *мл*. Для колич. определения Ca 50 *мл* фильтрата нейтрализуют 1 н. р-ром NaOH, добавляют еще 2 *мл* щелочи и титруют из микробюретки 0,1 н. р-ром I с индикатором мурексидом. В оставшихся 50 *мл* р-ра после добавления NH_3 до явно щел. р-ции оттитровывают I сумму Ca и Mg по индикатору эриохром. Продолжительность определения, исключая озоление $\leqslant 2$ час. Погрешность определения по сравнению с весовым методом от —1,2 до —2%. А. Прогорович

9711. **О молоке с вкусовыми наполнителями. Чарли** (Flavoured milks. Charley V. L. S.), Dairy Sci. Abstrs, 1957, 19, № 4, 268—276 (англ.)

Обзор литературы по технологии, рецептурам и пищевой ценности шоколадного молока и молока с плодовыми соками. Библ. 27 назв. Г. Т.

9712. **Шоколадно-молочные напитки. Роланд** (Kakaogetränke in der Milchwirtschaft. Roland Fritz), Molk.- und Käser.-Ztg., 1957, 8, № 4, 93—94 (нем.)

Шоколадно-молочный напиток изготовляют из обезжиренного молока и спец. какао-порошка или пасты, содержащих какао-порошок тонкого помола 1,6 (к готовому продукту), сахар 2,5 и глюкозу 2,0%. Для обогащения напитка иногда 0,1—0,2 ч. добавок замещают сухим цельным молоком. Содержание жира в напитке, с учетом жира какао, 0,5—0,8%. Осаждение клетчатки какао предупреждают добавлением сгустителей — крахмала или желатины или стабилизаторов — пектина или альгинатов. Так как при наличии Ca-ионов Na-альгинат выпадает в виде хлопьев, первый связывают полифосфатами. Альгинат добавляют в кол-ве 0,5—1,0% к какао-порошку. Смесь вымешивают, пастеризуют, гомогенизируют и разливают в бутылки. М. Бенсон

9713. **Качественная оценка творога для производства сырков. Прокш, Ольшанский, Каван, Хладилова** (Jakostní hodnocení tvarůžkářského tvarohu. Prokš Josef, Olšanský Čestmír, Kavan Alois, Chladilová Růžena), Průmysl potravin, 1957, 8, № 7, 344—349 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Предложено сортировать творог по качеству на 3 класса, приведены ориентировочные характеристики этих классов. А. П.

9714. **Влияние лактационного периода на константы молочного жира. Куздзаль-Савуа** (Influence du stade de lactation sur les caractéristiques de la matiere grasse du beurre. Kuzdzal-Savoie S.), Ann. Inst. nat. rech. agron., 1956, E5, № 1, 1-30 (франц.)

Константы молочного жира, полученного из молока отдельных животных в течение всего лактационного периода, большей частью совпадают с константами смешанного молока от целого стада (контроль). Заметные расхождения наблюдаются только в последние месяцы лактации. Изменение констант отмечается с первых дней после отёла: число летучих растворимых к-т (ЧЛК) и коэф. омыления (КО) повышаются, йодное число (ИО) понижается. На 2-м и 3-м месяце лактации отклонения приобретают обратное направление и в конце лактации ИО жира молока отдельных коров заметно выше, чем ИО жира контроля, а ЧЛК и КО много ниже. Точка плавления жира молока индивидуальных животных в начале и в конце лактации заметно ниже, чем жира смешанного молока. Н. Брио

9715. **Производство кислосливочного масла из замороженных сливок. Мейкнехт** (The manufacture of cultured butter from frozen cream. Meyknecht E. A. M.), Nederl. melk. en zuiveltijdschr., 1956, 10, № 1, 18—37 (англ.; рез. гол.)

Проведены лабор. и производственные опыты длительного хранения сливок, замороженных при т-ре от —8 до —25°, полученных в период летнего пика, для переработки их на масло в зимнее время. Установлено, что масло, выработанное зимой из летних замороженных сливок, по вкусу, структуре, консистенции и способности к намазыванию оказалось лучше масла, выработанного летом из свежих сливок и хранившегося до экспертизы на холодильнике. Применение смеси летних и зимних сливок для произ-ва масла также дало хорошие результаты. А. Годель

9716. **О добавлении борной кислоты в сливочное масло. Ланглe** (Encore et toujours l'acide borique dans le beurre. Langlet J. H.), Techn. lait., 1956, 12. № 212, 11, 13, 15—16, 21—22 (франц.)

Обзор различных постановлений за 50 лет об ограничении во Франции консервирования молока и сливок борной к-той (I). Установлено, что 15% от кол-ва I, добавленной в масло, аккумулируется в организме, а при длительном потреблении такого масла I становится токсичной. А. Годель

9717. **Критический обзор различных методов определения коровьего масла в присутствии кокосового. Хадорн, Зутер** (Kritische Betrachtung verschiedener Methoden zur Bestimmung von Butterfett neben Kokosfett. Hadorn H., Suter H.), Mitt. Geb. Lebensmitteluntersuch. und Hyg., 1956, 47, № 6, 512—535 (нем.; рез. англ., франц.)

9718. **Причины поражения сыра подкорковой плесенью. Макарьин А.,** Молочн. пром-сть, 1957, № 4, 41

Возникновение порока обусловлено образованием пустот под коркой продукта или в корковом слое, вследствие неполного замыкания последнего при прессовании, а также нарушения правил подготовки молока к свертыванию, неправильного ухода за салфетками, применяемыми при прессовании сыра, и плотной укладки последнего в солильном бассейне при посолке. Указаны меры предупреждения порока. А. Прогорович

9719. О вкусе и консистенции голландского сыра. Кожевников (Hollandi juustu maitsest ja konsistentsist. Koževnikov I.), Eesti NSV piima- ja voitööstuse teated, 1955, № 1, 18—25 (эст.)

9720. Качество голландского сыра, выработанного из молока с различной А-витаминной активностью. Порядкова К. А., Науч. зап. Белоцерковск. с.-х. ин-т, 1956, 4, 35—43

В процессе произ-ва сыра потери витамина А (I) и каротина (II) практически отсутствуют. Из общего кол-ва I + II, содержащегося в нормализованной смеси, 80—90% переходит в сыр, 10—12% остается в сыворотке. При созревании голландского сыра А-витаминная активность его практически не изменяется; содержание I в зрелом сыре, выработанном из молока с различным содержанием I, составляло 1,5—4,2 *мг/кг*. Молоко коров, которым скармливался концентрат I, отличается по технологич. свойствам; сыры, выработанные из него, в зрелом состоянии отличаются повышенной зрелостью по сравнению с другими сырами. Лучшие органолептич. показатели имеет сыр, выработанный из молока животных, рацион которых состоял из разнообразных кормов. Сыры, выработанные из молока с различным содержанием I, существенно отличаются по плотности, эластичности и вязкости. А. Прогорович

9721. Сыр пармезан и его экономическое значение для Италии. Поли (Parmesankäse und seine wirtschaftliche Bedeutung für Italien. Poli Giovanni), Dtsch. Molkerei-Ztg., 1956, 77, № 38, 1278—1281 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Обзор развития произ-ва полужирного (38%) сыра пармезан, составляющего 20% всего произ-ва сыра в Италии. Кратко описан способ его приготовления. Р. Красова

9722. Влияние пенициллина на производство и созревание сыра чеддар. Уайтхед, Лейн (The influence of penicillin on the manufacture and ripening of cheddar cheese. Whitehead H. R., Lane D. J.), J. Dairy Res., 1956, 23, № 3, 355—360 (англ.)

Добавление пенициллина (I) в молоко при приготовлении сыра (С) тормозит нарастание кислотности, повышает pH С. Конц-ия I 0,10 *ед/мл* в молоке является предельным кол-вом, иногда снижающим качество С. Меньшая конц-ия I (0,05 *ед/мл*) незначительно тормозит процесс приготовления С, но не влияет на его качество. Более высокие конц-ии I регулярно ухудшают качество С. Влияние I на процесс созревания С не обнаружено. Пенициллиназа, добавленная к молоку, нейтрализует действие I, но за короткое время контакта с молоком (~30 мин.) необходим большой избыток ее. Е. Жданова

9723. Аминокислоты и амины, содержащиеся в эмментальском сыре сразу после его выработки. Часть I. Экспериментальные исследования. Де-Паолис, Салерно (Gli amino acidi e le ammine presenti nel formaggio emmenthal appena manifatturato. Nota I. (Ricerche sperimentali). De Paolis Potito, Salerno Alberto), Latte, 1956, 30, № 9, 658 (итал.)

Исследованием методом хроматографии на бумаге свежеприготовленного сыра, содержащего (в %) влаги 38,8 белков 22,6, сухих в-в 61,2, установлено, что валин, лейцин + метионин, глутаминовая к-та, пролин и глутамин находятся в нем в кол-ве 3—6 *мг/г*; фенилаланин, глицин, серин, тирозин, аланин, треонин встречаются в меньших кол-вах; аспарагиновая к-та присутствует в миним. кол-ве (0,10 *мг/г*). Обнаружены следы тирамина, масляной к-ты, аспарагина, метионинсульфоксида + γ-аминомасляной к-ты. **Н. Славина**

9724. Применение пленок из пластиков для упаковки сыра. Тибель (Einsatz von Kunststoffe-Folien zur Käse-Verpackung. Tiebel W.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, 58, № 8, 640—643 (нем.)

Обзорная статья о применении пленок из регенерированной целлюлозы, ацетата целлюлозы, поливинилхлорида, полиэтилена, поливинилиденхлорида, полиамидных смол и других пластмасс. Рассмотрен способ вакуум-упаковки сыра. Освещен вопрос о созревании сыра в пленках. Р. Красова

9725. Производство сухой пищевой сыворотки. Зимба (Skillful processing broadens food uses for modern whey solids. Ziemba John V.), Food Engng, 1956, 28, № 6, 74—76 (англ.)

Обезжиренную подсырную сыворотку пастеризуют и сгущают до конц-ии сухих в-в 50%, затем кристаллизуют лактозу и сушат на распылительной сушилке до влажности 4—5%. Получаемый продукт стабилен при хранении и транспортировании, хорошо растворяется и содержит лактальбумин и лактоглобулин в некоагулированной форме. Для расширения ассортимента молочных продуктов предлагается сухую сыворотку смешивать с сухим обезжиренным молоком или с рафинированной сухой соевой мукой. Сухие продукты упаковывают в пакеты из полиэтилена. Н. Бойко

9726. Разделение ингредиентов пищевых продуктов по удельному весу. Кидуэлл (Separation of feed ingredients by selective flotation. Kidwell Betty), Cereal Sci. Today, 1957, 2, № 6, 165—166 (англ.)

В 6 р-рах различного уд. веса было проведено разделение составных частей искусств. молока известной рецептуры. Установлено несовершенство метода вследствие больших отклонений. А. Емельянов

9727. Охлаждение мясных продуктов. Адам (Zchlazování masných výrobků. Adam Miloslav), Průmysl potravin, 1957, 8, № 7, 340—341 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Предложен непрерывный метод охлаждения, устраняющий междуоперационное складирование при охлаждении и хранении мясных продуктов до их реализации. Продолжительность охлаждения значительно сокращается введением принудительной циркуляции охлаждающей среды в тоннелях или камерах. Потери в весе значительно снижаются, вследствие высокой относительной влажности воздуха во время охлаждения. А. Прогорович

9728. Применение антибиотиков в мясной промышленности. Дуброва Г., Лазарев Е., Мясная индустрия СССР, 1956, № 2, 46—49

Изучено бактерицидное действие советского биомицина (ауреомицин) и комбинации его с аллилгорчичным маслом на микрофлору мяса и мясных изделий. Установлено, что биомицин в конц-иях 1—1000 *гм/мл* значительно задерживает развитие гнилостных микроорганизмов на мясе при погружении его на весь срок хранения в р-р. Добавление к биомицину (100 *гм/мл*) аллилгорчичного масла (0,05%) усиливает его бактерицидное действие и мясо хорошо сохраняется в течение 10 суток при вымачивании его в этом р-ре в течение 1 часа и последующем хранении на воздухе при 5° и влажности 100%. После варки такое мясо имеет нормальные вкус, запах и цвет. Упаковка мяса, вымоченного в р-ре, в целлофан повышает его качество. Сардельки, выдержанные 1 час в р-ре, сохраняются при 25° и влажности 100% без каких-либо видимых изменений в течение 3 суток, при 5° до 14 суток. В. Гурин

9729. Исследование цвета свинины. Нёртофт-Томсен (Undersøgelser vedrørende svinekødets farve. Nørtoft Thomsen R.), Ugeskr. landmaend, 1956, 101, № 22, 291—293 (датск.)

Исследована зависимость цвета свинины (по 5-балльной системе) от кормового рациона, сезона убоя, размеров туши, толщины спинного слоя мышечной ткани, а также изучены дефекты цвета, передающиеся по наследству. Даны сводные таблицы, характеризующие эти зависимости. Л. Кондратьева

9730. **Новый завод рыбного филе в Квебеке.—** (Caspe's new filleting plant.—), Canad. Fisherman, 1956, 43, № 11, 10—12, 14, 16, 18 (англ.)

Описание процесса произ-ва и оборудования. З-д имеет ручную и автоматич. линии филетирования и обосшкуривания рыбы. Филе замораживают в пластинчатых контактных морозильных аппаратах с двойным контактом, что ускоряет процесс замораживания. Брикет филе толщиной в 2,5 *см* замораживается в течение 1 часа. Брикеты упаковываются автоматом фирмы Package Machinery модель FF с пропускной способностью 100 пачек в 1 мин. Л. Кондратьева

9731. **О сохранении свежести пищевых креветок. Мейер-Варден** (Probleme um die Frischhaltung von Speisegarnelen. Meyer-Waarden P. F.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1957, **59**, № 6, 431—433 (нем.)

Рассмотрены мероприятия по предупреждению порчи креветок. Наряду с санитарно-гигиенич. требованиями, указано на необходимость повышения т-ры их варки до 100° и укладки в корзины только после надлежащего охлаждения на ситах. А. Емельянов

9732. **Влияние антиокислителей на сроки хранения мороженой рыбы. Микулич Я. В., Мякша А. Ф.,** Рыбн. х-во, 1957, № 2, 39—45

Проведена работа по установлению максим. сроков хранения мороженой рыбы, глазированной р-рами различных антиокислителей (аскорбиновая к-та 1%, лимонная к-та 2%, коптильная жидкость 1%, β-нафтол 1%, муравьиный альдегид 1% и гидрохинон 1%) и по выявлению влияния способов замораживания (воздушное и рассольное бесконтактное замораживание) и видов разделки рыбы на стойкость ее при хранении. Установлено, что качество мороженых лососевых при длительном хранении лучше сохраняется при воздушном способе замораживания. Потрошение лососевых ослабляет устойчивость мороженой рыбы при хранении. Лучше всего сохраняются лососевые в неразделанном виде (8—9 месяцев) и филе (7 месяцев), глазированные р-ром аскорбиновой к-ты. Наибольший эффект дает слой глазури толщиной 3 *мм* (4—6% к весу рыбы). Рекомендуется также применять каолиновую глину в кол-ве 10% к весу глазировочных р-ров. В. Долговский

9733. **Проникновение хлортетрациклина в мясо рыб и его разрушение при нагревании. Стейнер, Тарр** (Penetration of chlortetracycline into fish muscle and its destruction by heat. Steiner G., Tarr H. L. A.), Canad. J. Technol., 1956, **34**, № 4, 215—219 (англ.)

При хранении трески на льду, содержавшем 1 γ/*г* хлортетрациклина (I), конц-ия I в мясе рыб после обычного хранения до 10 дней не превышала 0,01—0,2 γ/*г*. I находился преимущественно в коже и стенках кишечника. Нагревание рыбы до т-ры, обычно применяемой при кулинарной обработке (60, 82 и 99°), вызывает разрушение большей части I. Л. Хаскин

9734. **Производство консервов из креветок. Дьюберри** (Shrimp canning. Dewberry Elliot B.), Food, 1956, 25, № 302, 412—417 (англ.)

Подробное описание оборудования и способов произ-ва консервированных креветок на з-де Westwego (Нью-Орлеан, США), перерабатывающем 3,5 *г* креветок в 1 час, 11 фотоснимков. Л. К.

9735. **Механизация производства закусочных консервов. Чернигин Н. Ф.,** Рыб. х-во, 1956, № 12, 29—31

Разработана схема технологич. процесса изготовления закусочных рыбных консервов из камбалы, позволяющая полностью механизировать, а при условии разработки обжарочного и панировочного автоматов — автоматизировать произ-во этих продуктов. Куски камбалы после посола механически укладываются при помощи шестишпиндельной набивки (производительность 120 банок в 1 мин.) в банки, которые после этого направляются по конвейеру в панировочный автомат и затем в паромасляную обжарочную печь (т-ра масла 140—160°, время обжарки 10—15 мин). После обжарки рыбы банки спец. механизмом опрокидываются на движущуюся сетку для стекания излишка масла, после чего подаются к автоматам — соусонаполнителям и затем на автоматич. вакуум-закатку. Закатанные банки поступают в непрерывно действующий стерилизатор и охладитель. Внедрение новой схемы упрощает и удешевляет произ-во консервов; кол-во рабочих сокращается почти вдвое, потребность в производственных площадях вчетверо, а полезное использование рыбы повысится в среднем на 15%. В. Долговский

9736. **Изучение процесса порчи японского рыбного паштета камабоко. VIII. Микробиологическое изучение очищенного крахмала в торговой сети. 2. Кимата, Сосоги** (魚水煉製品の腐敗に關する研究. VIII 市販澱粉の微生物學的研究. その 2 . 木俣正夫, 曾々木淑子）, 日本水産學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries, 1956, 22, № 4, 269—272 (японск.; рез. англ.)

Пшеничный крахмал применяемый при изготовлении камабоко содержит < 2000 бактериальных клеток в 1 *г*, около половины этого кол-ва составляют споры. В процессе хранения бактериальная загрязненность крахмала снижается, содержание спор почти не меняется. Крахмал, поступающий в продажу, почти всегда содержит 500—1000 спор в 1 *г*. Более половины спор, присутствующих в пшеничном крахмале, составляют *Bacillus subtilis* и несколько процентов *Bacillus pumilus*. Часть VII, Bull. Japan. Soc. Scient. Fisheries 1951, 16, № 12, 55. Г. Новоселова

9737. **Современное предприятие по выработке рыбной муки и жира. Нейпир** (Gaspe's modern fish meal and oil plant. Napier P. G.), Canad. Fisherman, 1956, 43, № 11, 20—23, 26 (англ.)

Описание усовершенствований в оборудовании предприятия в Квебеке, перерабатывающего 3,5 *т* рыбы в 1 час. 4 фотоснимка и схема поточной переработки рыбы. Л. К.

9738. **Сгущение рапы и влияние добавляемой воды на производительность выпарки под разрежением. Еништа** (Zahušťování solanky — vliv přídavné rozpouštěcí vody na výkon vakuové odparky. Jeništa Václav), Průmysl potravin, 1955, 6, № 8, 403—405 (чешск.)

Указано на эффективность предложенного советским экспертом инж. Фроловым мероприятия по уменьшению кол-ва добавляемой при выпаривании рапы воды, что дает увеличение производительности выпарки на 20%. Е. Шнайдер

9739. **Фенольные вещества в чае. I. Фракционирование и определение методом хроматографии на бумаге водорастворимых соединений. Робертс, Картрайт, Олдскул** (The phenolic substances of manufactured tea. I. Fractionation and paper chromatography of water-soluble substances. Roberts E. A. H., Cartwright R. A., Oldschool M. (Miss). J. Sci. Food and Agric., 1957, 8, № 2, 72—80 (англ.)

Кроме уже известных таннинов, в процессе произ-ва черного байхового чая образуется ряд продуктов окисления фенольных в-в неизвестной структуры (2 фракции и 9 неидентифицированных в-в). Найдено весовое соотношение отдельных фракций, приведены цветные р-ции и характеристика УФ-флуоресценции каждого из соединений. Определение мол. веса фракций (596—677) дает возможность предположить, что в состав их входит димер двух окисленных молекул флавонола, описанный А. Л. Курсановым (Биохимия, 1947, 12, 421). В. Гурни

9740. Разработка быстрого и объективного метода определения технической зрелости табачных листьев. Байлов, Стефанова, Андрейчева (Versuch der Schaffung einer Schnellmethode zur objektiven Beurteilung der technischen Reife von Tabakblättern. Bailoff D., Stefanowa M., Andreitschewa M.), За соц. с.-х. науку, 1957, А6, № 3, 227—234 (нем., рез. русск.)

Для определения технич. зрелости табачных листьев сок, извлеченный из них седиментируют в течение 16—20 час. Прозрачная жидкая фаза обладает полифенолоксидазной активностью, зависящей от степени зрелости листьев. Активность определяют по скорости и интенсивности посинения водн. р-ра жидкой фазы (1 : 50—1 : 70) в присутствии гваяковой тинктуры. Г. Новоселова

9741. Ферментация свежеубранных целых растений табаков. Трифу, Карол (Fermentarea tutunului direct din verde aplicată la plante intregi. Trifu I., Carol Ilie), Lucrările inst. cercetări aliment., 1957, 1, 163—174 (рум.; рез. русск., франц.)

Трехлетними опытами по солнцевой сушке и ферментации табаков сортов Вирджиния Брайт и гибридов Яломице — Гимпати и Яломице — Банат (убранных отдельными листьями или целыми растениями) показано, что при уборке табака целыми растениями после полного цветения можно получить из листьев после их сушки и ферментации продукт, пригодный для переработки. Г. Диккер

9742. О содержании в воздухе ферментационных камер летучих веществ кислого и основного характера. Машковцев М. Ф., Сиротенко А. А., Василенко В. М., Табак, 1955, № 1, 46—49

Установлено, что табак, во время ферментации выделяет в воздух камер летучие в-ва и основного (никотин) и кислого характера (уксусная и муравьиная к-ты). В иле из поддона кондиционера найден связанный H_2S. Г. Новоселова

9743. Вакуум-увлажнение и тепловое размягчение табака. Рыба (Vakuové vlhčeni a tepelné měkčení tabáku. Ryba F.), Průmysl potravin, 1955, 6, № 2, 79—86 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Опытами вакуум-обработки табака установлено, что механич. свойства листьев табака зависят не только от содержания влаги в камере, но и от т-ры и поддаются изменению путем регулирования этих факторов. Г. Н.

9744. О сопутствующих алкалоидах товарных табаков. Кун, Бюн (Über das Auftreten von Nebenalkaloiden in Handelstabaken. Kuhn H., Bühn H.), Fachl. Mitt. Österr. Tabakregie, 1956, № 1, 6—13 (нем.; рез. англ.)

С помощью хроматографии определено наличие сопутствующих алкалоидов в серии товарных табаков, прошедших ферментацию. За небольшим кол-вом исключений (табаки: Ява, Ксанти и NFT, 51), во всех табаках обнаружен близкий состав сопутствующих алкалоидов: оксиникотин, норникотин, анатабин (I), анабазин, миоамин и α,β-дипиридил. Некоторые в-ва не удалось идентифицировать. Наличие I в составе табаков Ява и NFT 51 подтверждено сравнением с УФ-спектром I, выделенного с помощью колонки с целлюлозой. Г. Диккер

9745. Определение качества табака с помощью химического анализа табачного дыма. Трифу (Determinarea calitătii tutunului cu ajutorul analizei chimice a fumului de tutun. Trifu I.), Lucrările inst. cercetări aliment., 1957, 1, 145—162 (рум.; рез., русск., франц.)

Установлено, что содержание общего N в дыме прямо зависит от его содержания в табаке; никотин переходит в главную струю дыма в различных кол-вах и между содержанием никотина в самом табаке и вкусовой крепостью его дыма нет никакой корреляции; общее кол-во редуцирующих в-в в главной струе дыма не зависит от общего содержания в табаке в-в и от содержания растворимых углеводородов; нет никакой корреляции между хим. составом табака и дегустационной оценкой его дыма. Качество табака можно определить только путем хим. анализа дыма главной струи, причем отношение общее кол-во редуцирующих в-в/общий азот объективно характеризует качество не только отдельных сортов сырья, но и мешек в изделиях, отражая даже незначительные колебания в составе одних и тех же изделий, изготовленных на разных ф-ках. Г. Диккер

9746. Влияние добавления кукурузной патоки на вкус и качество яблочного соуса. Арчер (Corn syrup in applesauce improves flavor and quality of product. Archer Roland), Canner and Freezer, 1957, 125, № 2, 15—17, 28 (англ.)

Изучена возможность частичной и полной замены сахара кукурузной патокой в яблочном соусе, содержащем 19,5% сухих в-в. Добавление патоки способствует лучшему сохранению цвета соуса, так как уменьшает содержание в нем фруктозы, образующейся при инверсии сахара, уменьшает опасность засахаривания соуса и уменьшает его сладость, что также является положительным фактором. Добавление патоки к яблочному соусу согласно пищевому законодательству США должно быть указано на этикетке. Т. Сабурова

9747. О растворителях вкусовых веществ. Часть 2. Меруин (Flavor solvents. Part 2. Merwin Earl), Coffee and Tea Inds, 1956, 79, № 12, 87—88 (англ.)

Характеристика р-рителей для вкусовых в-в, применяемых в пищевой пром-сти: этилового спирта, глицерина, пропиленгликоля и рафинированных растительных масел. Рассмотрены их растворяющая способность, вкусовые и ароматич. достоинства и недостатки, консервирующие свойства и усвояемость организмом. Часть I см. РЖХим, 1957, 43320. В. Гурни

9748. Микроскопирование пищевых продуктов. 8. Травы. Эссекс, Шелтон (Herbs. Essex C. D., Shelton J. H.), Food, 1956, 25, № 299, 307—309 (англ.)

Описана техника микроскопирования душистых трав (базилик, майоран, душица, розмарин, чабёр). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 43321. Г. Н.

9749. Красный перец. 1. Новый метод количественного определения остроты вкуса перца. Судзуки, Тосиг, Морс (Some observations on red pepper. 1. A new method for the determination of pungency in red pepper. Suzuki John J., Tausig Fred, Morse Roy E.), Food Technol., 1957, 11, № 2, 100—104 (англ.)

Разработан метод хроматографич. и спектрофотометрич. определения содержания капсаицина (I) в красном перце. Характерный максимум поглощения соответствует длине волны 280 $m\mu$ и 231 $m\mu$. Приведена кривая зависимости между поглощением при 280 $m\mu$

и содержанием I. Восемь сортов красного перца содержали I в среднем 0,075—0,85%. Т. Сабурова

9750. **Применение химических консервантов в пищевой промышленности. Суси** (Ziele und Grenzen der chemischen Konservierung der Lebensmittel. Souci S. W.), Angew. Chemie, 1955, 67, № 1, 16—25 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор применяемых в современной пищевой пром-сти хим. в-в для защиты пищевых продуктов от микробиологич. порчи, от повреждения насекомыми вредителями, от хим., физ. и других изменений (напр., увядание овощей или прорастание картофеля). Приведен список разрешенных к употреблению в ФРГ хим. консервантов и других хим. в-в и допустимые нормы их содержания. Т. Сабурова

9751. **Изучение консервантов для пищевых продуктов. 60. О методе проверки эффективности консервантов для соевого соуса. Фудзикава, Хитоса, Яги, Ясуда** (飲食物防腐劑の研究. 第 60報 .醬油に對する防黴劑の効力檢定法について. その 1 . 藤川福二郎，人長有平，八木代志子，安田和夫），藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 6, 674—678 (японск.; рез. англ.)

Проведены опыты с жидкой питательной средой Хеннеберга (15% глюкозы, 0,5% пептона, 0,5% KH_2PO_4, 0,2% $MgSO_4$ и 3% NaCl). После стерилизации в среду вносили два вида дрожжей (Zygosaccharomyces salsus и Z. japonicus) и определяли необходимые для подавления развития дрожжей конц-ии следующих в-в: n-оксибензойной и орселлиновой к-т, их эфиров, витамина K_3, этилтиоцианацетата, 3,7-диокси-1,9-диметилдибензофурана, Na-лаурилсульфата, 2-окси-2′-метилдифенилового эфира, 2-окси-3′-метилдифенилового эфира, 2-окси-4′-метилдифенилового эфира, 2,2′-диоксидифенилового эфира, 3,2′-диокси-5-метилдифенилового эфира, 2-оксидифенилового эфира-2′-органич. к-ты и 2-нафтола. Установлено, что конц-ии перечисленных фунгицидов приблизительно совпадали с конц-иями, установленными опытами, проведенными с соевым соусом. Часть 59 см. РЖХим, 1957, 67840. В. Гурни

9752. **Проблема защиты пищевых продуктов от посторонних запахов. Картрайт, Келли** (Problems of packaging odour and flavour and their solution. Cartwright L. C., Kelly P. H.), Food Manufacture, 1955, 30, № 7, 281—284 (англ.)

Рассмотрена необходимость предотвращения неприятного постороннего запаха, приобретаемого продуктами от тары, в которую они упакованы. Кратко описана методика проверки упаковочного материала на отсутствие запахов. Напр., взбитый крем хранят в течение 3 час. при 58° в контакте с парафинированной бумагой, после чего крем дегустрируют. Т. С.

9753. **Новые виды тары и упаковки. Локшин Я. Ю.**, Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 7, 25—28

Сообщение о последних достижениях в области тары и упаковки для консервов по материалам Международного совещания специалистов консервной пром-сти. Г. Н.

9754. **Усовершенствование методов упаковки пищевых продуктов путем расширения использования новых пластических пленок. Майерс** (Flexibility of convenience foods increased by new film packages. Myres Robert C.), Quick Frozen Foods, 1957, 19, № 13, 64 (англ.)

Сообщается о применении для упаковки замороженных пищевых продуктов новых видов пленок, позволивших расширить ассортимент и улучшить качество продукции. Целлофан марки К-203 обладает повышенной прочностью при низких т-рах и не отпотевает при дефростации. Синтетич. пленка «майлар» выдерживает охлаждение до —62° и хорошо сжимается при погружении в кипящую воду, что допускает плотную упаковку замороженной птицы. Пакеты из особого сорта «майлара» специально предназначаются для вакуум-упаковки и для упаковки замороженных продуктов, варка которых производится непосредственно в пакете. Расширен выпуск замороженных готовых кулинарных изделий в упаковке с окнами из прозрачной пленки. Т. Сабурова

9755. **Об испытании различных пластификаторов и об их влиянии на организм. Борнман, Лёзер, Микулич, Риттер** (Über das Verhalten des Organismus bei Einwirkung verschiedener Weichmacher. Bornmann Gerhard, Loeser Arnold, Mikulicz Konstanze, Ritter Klaus), Z. Lebensmittel-Untersuch. und-Forsch., 1956, 103, № 6, 413—424 (нем.)

Многочисленные опыты на острую, подострую и хронич. токсичность пластификаторов: бензилоктиладипината, дибутилфталата, мезамола, дициклогексилфталата и полимера PW 63/51, показали, что все испытанные в-ва мало токсичны. Особенно хорошую оценку получил мезамол и PW 63/51, как наиболее пригодные в материалах для упаковки пищевых продуктов. Дибутилфталат требует в этом отношении дополнительного испытания. Л. Михельсон

9756. **Об экономической эффективности применения жестяной и стеклянной тары в консервной промышленности. Мовшович Г. М.**, Консерв. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 7, 35—39

При автоматич. произ-ве наиболее экономичны банки из черной лакированной жести. Они пригодны для нейтр. консервов (мясные, мясо-растительные, молочные, зеленый горошек, сахарная кукуруза). Банки из белой жести электролитич. лужения также более экономичны, чем стеклянные. Применение стеклянной тары оправдано для некоторых видов плодовых консервов и в тех случаях, когда она используется как средство оформления и при транспортировании на расстояние $\leqslant$ 1000—1500 *км*. Банки из белой жести горячего лужения следует применять только в случае непригодности других видов тары. Г. Новоселова

9757. **Применение пластических масс для упаковки плодов и овощей. Ганьяр** (Applications variées des matières plastiques en horticulture. Gagnard J.), Afrique Nord, Fruits et prim. 1956, 26, № 275, 23—27 (франц.)

Сообщается об использовании пластич. масс как упаковочного материала: полиэтиленовых пакетов-сеток на 2 *кг* для цитрусовых; различных пленок для обтягивания корзин и лотков с плодами; полиэтиленовых пакетов на 5 *кг* для картофеля и т. д. Использование таких материалов дает возможность осуществлять предварительную обработку плодов и овощей (продажа лущеного горошка, очищенных картофеля и моркови и др.). Указывается на опасность употребления слишком герметичных пленок, вызывающих ускорение процессов порчи плодов. В. Павлова

9758. **Упаковка быстрозамороженных плодов и овощей. Флик** (Tiefgekühltes Gemüse und Obst gut verpackt. Flick Hermann), Industr. Obst- und Gemüseverwert., 1957, 42, № 5, 83—84 (нем.)

Рассмотрены основные требования, предъявляемые к таре для упаковки замороженных плодов и овощей. Указывается на преимущество применения металлич. тары из алюминия и белой жести, особенно подходящей для расфасовки плодов, замороженных в сахарном сиропе или сахаре. Необходима разработка мелких контейнеров спец. конструкции для авиаперевозок замороженных продуктов. Т. Сабурова

9759. **Защитная лакировка для тары. Франц** (Schutzlackierungen für Verpackungen. Franz K.),

Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, 305—306 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Краткая информация о применении защитных покрытий для тары, предназначаемой для упаковки хим. в-в, пищевых продуктов, напитков. Указаны применяемые в настоящее время защитные покрытия и их использование для металлич., бумажной тары, полиэтилена. В. Грживо

9760. Сократить расход мяса и пептона в бульоне для бактериологического контроля консервного производства. Апт Ф. С., Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 3, 42—44

На основании опытных и литературных данных предложено изменить рецептуру мясопептонного бульона следующим образом: мяса 125 *г*, пептона 2,5 *г*, поваренной соли 5 *г* на 1 *л* среды. При этой рецептуре качество среды не ухудшается, а расход мяса сокращается в 4 и пептона в 8 раз по сравнению с рецептурой ОСТ'а 559. А. П.

9761 К. Пищевая промышленность СССР. Сиволап И. К., Шатхан А. С., М., Госполитиздат, 1957, 180 стр. илл., 2 р. 75 к.

9762 К. Микроскопия мяса и сырья животного происхождения. Бём, Плева (Mikroskopie masa a surovin živočišného původu. Böhm Rudolf, Pleva Vladimír. Praha, SNTL, 1956, 175 s., 15 Kčs.) (чешск.)

9763 Д. Изучение причин побурения молока при нагревании. Ибрагим Эль-Дессуки Рифаат (A study of the browning of heated milk. Ibrahim Ei-Dessouki Rifaat. Doct. diss. Univ. Maryland, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 12, 2510 (англ.)

9764 Д. Влияние различных факторов на рост бактерий в охлажденных молочных продуктах. Лотон (Influence of certain facters on growth of bacteria in refrigerated dairy products. Lawton Wallace Clayton. Abstr. doct. diss., Iowa State Coll. 1954), Jowa State Coll. J. Sci., 1956, 30, № 3, 402—403 (англ.)

9765 П. Обработка риса. Чандлер (Rice processing Chandler Ray C.). Пат. США 2752247, 26.06.56

Рис-сырец 14%-ной влажности вымачивают при $\sim$20° в течение 20 мин. или при 60—80°, в течение 5 мин., после чего дают отлежаться $\geqslant$12 час. при 20° для равномерного распределения и повышения влаги до 25—40%. Воду (для удлинения срока хранения набухшего риса) подкисляют до pH $\sim$2,0. Кондиционированный рис погружают в воду для повышения его влажности до $\geqslant$50%, после чего нагревают до $>$65° на время, достаточное для клейстеризации рисового крахмала. Клейстеризованный рис высушивают в течение 10 час. (напр., при т-ре $<$ 35°) до снижения влажности с $\sim$50% до 14—16%. Подсушенный рис обрабатывают на обычном оборудовании для шелушения и очистки риса, причем он может быть одновременно обезжирен и отбелен обработкой р-рителем жира (напр., этиловым спиртом или ацетоном) или только отбелен таким же р-рителем, но содержащим 6—10% рисового масла, а также стабилизирован против окисления (напр., пропилгаллатом и лимонной к-той). С. Светов

9766 П. Новый пищевой продукт и способ его приготовления. Стоп (Nouveau produit alimentaire et son procédé de fabrication. Stoop Gustave de). Франц. пат. 1116536, 8.05.56

Крупку или муку из зерновых хлебов вымачивают с 30—60% (по весу) морской воды, предварительно сконцентрированной (частичным выпариванием), замешивают тесто, режут на части, раскатывают, затем высушивают или варят. Напр., 200 *кг* крупки из твердой пшеницы вымачивают со 100 *кг* морской воды. Замешивают набухшую крупку в тесто на механич. тестомесилке и разрезают на части, которые раскатывают в листы. Последние медленно высушивают нагретым воздухом в течение 18 час., нагревая тесто до 50°. Полученный продукт оставляют в покое на 24 часа. А. Емельянов

9767 П. Способ адсорбирования «королевского желе» на усвояемых продуктах. Жан (Procédé d'adsorption de la gelée royale pour son incorporation à des substances assimilables. Jean Emilie). Франц. пат. 1118723, 11.06.56

Для сохранения витаминов B и гормонов в «королевском желе» предлагается адсорбировать его на сахарах или белковых в-вах. Напр., 10 *г* желе сбивают досуха со 100 *г* лактозы при 0° до получения легкого тестообразного и гомогенного продукта. Полученный продукт сохраняется неограниченное время при низкой т-ре без потери качества. А. Емельянов

9768 П. Продукт из кожуры цитрусовых и способ его изготовления. Страуб (Citrus peel product and method. Straub Walter F.) [W. F. Straub & Co.]. Пат. США 2748003, 29.05.56

Измельченную кожуру смешивают с 5—20% (от ее веса) жидкого меда при 52—93°. Мед сообщает кожуре мягкость и пластичность. Небольшое кол-во консервантов добавляют в мед перед его нагреванием. В некоторых случаях мед применяют в смеси с сахарным сиропом и кукурузной патокой. Продолжительность нагревания меда с кожурой $\geqslant$0,5—1 час. Без консервантов продукт нагревают до достижения стерилизации и упаковывают в герметич. тару. Смеситель, во избежание охлаждения меда, подогревают. Для консервирования продукта применяют бензоат и пропионат натрия. Продукт готовят из кожуры апельсина, лимона, лайма, тангерина, грейпфрута. Предпочитают использовать светлый мед, хотя применяют и темные сорта меда, иногда предварительно обесцвечивая их и лишая запаха. А. Кононов

9769 П. Способ и оборудование для пропитывания сахаром плодов непрерывным методом. Палик (Způsob a zařízení pro procukerňování ovocných plodů v nepřetržitém provozu. Palík František). Чехосл. пат. 83636, 5.05.55

Бланшированные и охлажд. плоды загружают в батарею цилиндрич. котлов. Пропитка плодов сахарным р-ром осуществляется по принципу противотока, в каждом отдельном котле в направлении снизу вверх. Коммуникация трубопроводов и запорные вентили у каждого из котлов позволяют без нарушения общего непрерывного процесса выключать, опоражнивать и вновь заполнять любой из котлов или группу нескольких из них. Вновь загруженный котел с плодами в этом случае обрабатывается сахарным р-ром наименьшей конц-ии, в то время как охлажд. более плотный р-р сахара из напорного бака подается в котел, подлежащий разгрузке. Все котлы присоединены к общим кольцевым подводящим и отводящим сахарный р-р магистралям, а запорные вентили расположены так, что позволяют выключать из цикла любой котел или несколько штук их одновременно. Способ и оборудование пригодны и для других методов консервирования, как напр., для засолки плодов и овощей, а также для обработки продуктов животного происхождения. Дана схема батареи из 19 котлов. Н. Баканов

9770 П. Способ и устройство для приготовления соков и напитков из плодов цитрусовых. Ширман (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Säften und Getränken aus Zitrusfrüchten. Shearman John William) [Northern Dairy Engineers Ltd]. Пат. ФРГ 940329, 15.03.56

Патентуется способ произ-ва цитрусовых соков при одновременном извлечении эфирных масел из флаведо, кожуры и сока из мякоти плода. В закрытой коробке установлены два вращающихся цилиндра. Боковая поверхность одного — выпуклая и рифленая, другого — вогнутая с острыми зубьями. Первый вращается со скоростью 1400 об/мин, второй — в обратном направлении со скоростью 20—30 об/мин. Расстояние между их боковыми поверхностями зависит от толщины кожуры. Зубья заходят во флаведо на глубину 0,4—0,8 *мм*, не затрагивая альбедо. Половинки плодов подводятся транспортером мякотью в сторону первого цилиндра. При работе цилиндров к их поверхности непрерывно подается поток сиропа для растворения эфирных масел или цилиндры погружены в сироп. Сироп и сок проходят через ситчатое дно коробки, а остатки мякоти и кожуры удаляются из коробки периодически или непрерывно. Сироп пастеризуют до или после разбавления его водой, соком или другой жидкостью. Обеспечена возможность обогрева коробки. Применение способа значительно сокращает потери эфирного масла. Г. Ошмян

9771 П. Регулирование содержания жира в молочных продуктах. Дальстедт (Regulation of the fat contents of milk products. Dahlstedt Per Ake) [A.-G. Separator]. Канадск. пат. 515839, 23.08.55

Для автоматич. регулирования содержания жира в сливках при выходе из сепаратора в выходных патрубках для сливок и обезжиренного молока устанавливаются спец. датчики для непрерывного измерения электрич. сопротивления протекающей жидкости. Датчики соединены с показывающим прибором, фиксирующим изменение величины, характеризующей отношение электрич. сопротивления сливок и обезжиренного молока. С прибором связан регулятор жирности выходящих сливок. Дана схема устройства.

В. Страхов

9772 П. Способ и устройство для непрерывного производства сыра. Хенсген, Ванден-Бос, Ледерер, Вуд (Method and apparatus for continuous cheese manufacture. Hensgen Bernard L., Bosch Johan C. Vanden. Lederer Albrecht M., Wood Peirce M.) [Swift & Co.]. Пат. США 2717212, 6.09.55

Патентуется применение центрифуги (Ц) для отделения сыворотки от разрезанного сгустка и чеддаризации (уплотнения) последнего. Сыворотка отделяется при высокой скорости вращения Ц, отводится из нее, после чего оставшаяся в Ц сырная масса центрифугируется при пониженной скорости в течение времени, достаточного для ее уплотнения. В. Страхов

9773 П. Метод улучшения качества табака и табачных изделий. Гримм, Грунвальд (Verfahren zur Qualitätsverbesserung von Tabak, Tabakwaren Tabakrippen, Tabakhüllen u. dgl. Grimm Hans Georg, Grunwald Georg) [Hans Georg Grimm]. Пат. ФРГ 950773, 18.10.56

Патентуется способ улучшения качества табачных изделий или табачного сырья, особенно жилок, путем введения тех в-в, которые содержатся в табаке в недостаточных кол-вах (никотина, углеводородов, ароматич. в-в, пектина, пентозана, извлеченных из табачных отходов), напр., добавляют: 0,3—2% от веса табака углеводородов для улучшения вкуса; 0,1% до 2% ароматич. в-в, извлеченных из отходов дистилляцией в вакууме (для улучшения аромата), никотина (для повышения крепости), пектинов и пентозанов в определенных отношениях (для создания пряности вкуса). Табак насыщают парами этих в-в или обрызгивают его их водн. р-рами, а при добавлении нерастворимых в воде в-в применяют эмульгаторы (напр., алкилсульфонаты). Напр., из экстракта, полученного путем обработки измельченных в пыль табачных отходов огранич. гидрофобными р-рителями, извлекают охлажд. спиртом растворимые в-ва и фракционируют их под вакуумом, затем 3 *г* ароматич. фракции, кипящей при т-ре от 90° до 120°, смешивают с 7 *г* ароматич. фракции, кипящей при т-ре от 150° до 175° и с 40 *мл* спирта. Затем 100 *г* табака опрыскивают 3 *см*³ полученного р-ра. Г. Диккер

9774 П. Усовершенствование методов изготовления сигарет (Perfectionnements apportés aux moyens du genre de ceux pour la préparation des produits à fumer (cigarettes, etc.)), [Soc. An. d'Exploitation des Papeteries L. Lacroix]. Франц. пат. 1114954, 18.04.56

Для предотвращения вредного действия смол, выделяющихся при медленном сгорании табачных изделий, в них вводят азотистые в-ва типа пуриновых, или их аналоги. Эти в-ва вводят в бумажную массу при изготовлении сигаретной бумаги, наносят на готовую бумагу, или вводят их в табак при изготовлении изделий, или одновременно вводят и в бумагу, и в табак. Г. Диккер

См. также: Облучение пищевых продуктов 3871Бх. Микроэлементы в пищевых продуктах 3873—3876Бх. Опред. 4-нитрофениларсоновой к-ты в пищевых продуктах 7706. Избирательное разложение клейковины пшеницы 2827Бх. Содержание витаминов в овощах 3926Бх, 3927Бх. Остаточные кол-ва мышьяка в растит. пищевых продуктах 9120. Разрушение витамина Е в муке под влиянием двуокиси хлора 3916Бх. Биохим. характеристики гречихи из различных районов СССР 3917Бх. Пригодность экстракта из отрубей для повышения пищевой ценности хлеба 3918Бх. Изменение сод. аскорбиновой к-ты в соке овощей в процессе хранения 3924Бх. Опред. дифенила в плодах цитрусовых 7690. Распределение витаминов комплекса B между соком и выжимками 3928Бх. Изменения содерж. аскорбиновой к-ты в сушеных овощах в процессе хранения 3925Бх. Контроль пастеризации сливок и масла 3933Бх. Витаминизация молока и кефира для детских учреждений 3867Бх. Состояние фосфата кальция в молоке 9866. Изменение содержания тиамина в молоке 3907Бх. Образование водорастворимых в-в при тепловой коагуляции белков молока 2866Бх. Влияние некоторых факторов на сод. белка и сухих обезжиренных в-в в молоке 3436Бх. Исследование созревания мяса методами электрофореза и хроматографии 3934Бх. Ферменты табака 3932Бх. Произ-во поваренной соли 8594. Применение автоматических регуляторов PH в пищевой пром-сти 8339. Произ-во бумажной литой тары 10029.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ (Часть 4)

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина*

9775. **Перспективы развития промышленности пластмасс. Нюборг** (Plasticindustriens fremtidige muligheder. Nyborg Preben), Plastic, 1956, 6, № 10, 134—142 (дат.)

Современное состояние пром-сти пластмасс (характеристика и масштабы выпуска основных типов термопластов и термореактивных пластиков; характеристика основного оборудования для переработки пластмасс в изделия) и предположения (по американским данным) по развитию ведущих видов пластмасс за период 1955—1960 гг. Л. Песин

9776. **Экономический обзор по пластмассам. Пёйкерт** (Kunststoffe in wirtschaftlicher Sicht. Peukert H.), Ind.-Anz., 1956, 78, № 78, 1165—1167 (нем.)

Приведен рост мировой продукции пластмасс (П) и выпуск П в США, Англии и ФРГ за период 1938—1955 гг. Показана динамика роста поликонденсационных, полимеризационных и целлюлозных П в ФРГ за 1950—1955 гг. и в сравнении с выпуском основных видов цветных металлов. Л. Песин

9777. **Промышленность пластмасс в ФРГ. Рау** (Germany: phenomenal resurgence. Rau Benedikt), Mod. Plastics, 1956, 34, № 2, 138—143, 278, 280, 282 (англ.)

В 1955 г. выпуск пластмасс 60-ю фирмами ФРГ составил 425 000 *т*, экспорт 87 000 *т*, импорт 21 300 *т*. Переработка пластмасс в изделия осуществлялась на 10 000 прессах, 4500 литьевых машинах и > 1300 червячных прессах. Л. Песин

9778. **Пластмассы и цветные металлы. Понтани** (Kunststoffe und NE-Metalle im Wettbewerb. Pontani H.), Chem. Ind., 1956, 8, № 10, 489—492, A692 (нем.; рез. англ.)

Приведены данные по темпу роста выпуска пластмасс (П) и цветных металлов (ЦМ) за 1950—1955 г. Отмечено, что в 1955 г. П изготовлено примерно в 5 раз больше, чем в 1950 г., а ЦМ — только на 46% больше. В 1956 г. продукция П в объемном исчислении превышала общий выпуск ЦМ всех видов более, чем в 2 раза. Приведены данные по потреблению П отдельными отраслями пром-сти. Л. Песин

9779. **Применение радиации в промышленности пластмасс. Дуглас** (L'utilisation des radiations dans l'industrie plastique. Duglas G.), Plast. inform., 1956, 7, № 130, 1—3, 5 (франц.)

Кратко описаны аппаратура, применяемая для источника радиоактивного облучения, машины — ускорители частиц высоких энергий, методы облучения. Рассмотрено действие радиации на молекулярную структуру в-в, на полимеры, в частности на полиэтилен и современное состояние техники облучения пластмасс в США. Начало см. РЖХим, 1957, 70065. Л. Песин

9780. **Поглощение энергии слоями термопластов при облучении световыми и тепловыми лучами. Хальденвангер, Пуруккер-Ненс** (Energieaufnahme durch thermoplastische Kunststoffschichten bei Bestrahlung mit Licht- und Warmestrahlen. Haldenwanger H., Purucker-Nens S.), Kunststoffe, 1956, 46, № 9, 407—411 (нем.)

Рассмотрены закономерности поглощения энергии облучаемыми поверхностями, методы измерения т-р поверхности, абсорбция, эмиссия и трансмиссия энергии облучения термопластами, действие интенсивных облучений (на примере энергии, выделяемой при взрыве атомной бомбы). Л. Песин

9781. **Пластмассы в машиностроении и аппаратостроении. Харбарт** (Kunststoffe im Maschinen- und Apparatebau. Neue Anwendungsbereiche eines in voller Entwicklung befindlichen jungen Industriezweiges. Harbarth Karl), Europa Technic-Masch. und Werkzeug, 1956, № 23, 3—4 (нем.)

Обзор произ-ва пластмасс в ФРГ. Отмечено, что в ФРГ выпускается изделий из пластмасс >30 000 наименований; 40% всей продукции пластмасс применяется в технике (первое место по применению пластмасс занимает электротехнич. пром-сть, на долю которой приходится 16% всей продукции пром-сти пластмасс). Возрос выпуск труб из пластмасс, который за 1-ю половину 1956 г. составил ~6000 *т*. В 1955 г. машиностроительная пром-сть ФРГ использовала >3200 *т* пластмасс; кроме того, израсходовано ~1700 *т* пластмасс на изготовление подшипников и шестерен. Приведено произ-во частей из пластмасс для машиностроения за 1952—1955 гг. Библ. 13 назв. Л. Песин

9782. **Применение пластмасс для защиты строительных сооружений. Гапл** (Zahraniční zkušenosti s plastíkými hmotami jako ochranou stavebního díla. Hapl Ladislav), Inžen. stavby, 1957, 5, № 5, 248—253 (чешск.; рез. русск., нем., англ.)

Обзор. Библ. 33 назв.

9783. **Применение пластмасс в строительстве. Тамура** (プラスチックスの建築的利用. 田村恭), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1957, 8, № 6, 1—6 (японск.)

9784. **Пластмассы, применяемые в радиотехнике и телевидении. Сакураути** (ラジオ, テレビに使用されるプラスチックス. 櫻内三紀夫), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1957, 8, № 6, 7—13 (японск.)

9785. **Пластмассы в кинасъемочной технике. Гофман** (Kunststoffe in der Filmateliertechnik. Hoffmann Günther), Bild und Ton, 1956, 9, № 10, 274—277 (нем.)

Описано изготовление декораций и реквизитов для киносъемок из пластмасс. Л. Песин

9786. **Рекомендуемая терминология для новых типов полиэтилена. Дейвидсон** (Suggested terminology for the new polyethylenes. Davidson M. W.), Plastics Technol., 1956, 2, № 8, 522—523 (англ.)

Полиэтилен (П), получаемый полимеризацией этилена под низкими давлениями, предложено называть «жестким полиэтиленом», в отличие от обычных типов П, которые рекомендовано обозначать «полужесткий» и «гибкий полиэтилен». Другой вариант обозначения П по величине плотности и «числу текучести», напр. для П. «марлекс 50» — 0,960/0,7 и для обычного типа П 0,920/1,8. Л. Песин

9787. **К типизации прессматериалов и испытанию прессизделий из фенопластов и аминопластов. Каршунке, Мандлер** (Zur Typisierung der Preßmassen und Prüfung der Preßteile aus Phenoplast- und Aminoplastpreßmassen. Karschunke H., Mandler H.), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 10, 249—252 (нем.)

Обзор приборов и методов испытания изделий из прессовочных фено- и аминопластов. Л. Песин

9788. **Быстрый метод кондиционирования пластмасс. Экошар, Берше** (Méthode rapide de conditionnement des plastiques. Ecochard François, Berchet Georges), Ind. plast. mod., 1956, 8, № 8, 33—35 (франц.)

Для кондиционирования пластмасс образцы помещают в водн. р-р соли (преимущественно в CH_3COOK) с т-рой 100°. Показано, что для обеспечения в образце (толщина 1 *мм*) полиамида 66 равновесия, соответствующего относительной плажности воздуха в 65%, по данному методу требуется 5-часовая выдержка в р-ре соли (конц-ия 80 *г* CH_3COOK на 100 *г* воды), вместо 30 суток в атмосфере заданной влажности. Этот метод проверен с положительными результатами на ряде типов полиамидов. Л. Песин

9789. **Современные синтетические смолы и пути улучшения их свойств. Имото** (プラスチックスの夢と現實. 井本稔), Раба дайдзэсуто, Rubber Digest, 1957, 9, № 1, 6—15 (японск.)

Рассмотрены вопросы улучшения свойств синтетич. смол, в частности, повышения жесткости и твердости, повышения т-ры размягчения путем сополимеризации и получения сплавов. Т-ра размягчения повышается также при радиоактивном облучении пластмасс, а теплостойкость пластмасс повышается при применении металлоорганич. комплексов во время полимеризации некоторых олефиновых соединений. Кратко рассмотрены диэлектрич. свойства пластмасс. В. Иоффе

9790. **Заготовка и подготовка к монтажу соединительной арматуры для труб из полиэтилена. Дав** (Le stockage des raccords pour les tuyaux en polyéthylene. Dave Michel), Chaud-froid-plomberie, 1956, 10, № 116, 57, 59 (франц.)

Рассмотрены конструкции соединительной арматуры, методы их испытания и подготовка к монтажу. Л. Песин

9791. **Причины двойного лучепреломления в полистирольных изделиях, полученных методом литья под давлением. Винтергерст, Хеккель** (Ursache und Bedeutung der Doppelbrechungserscheinungen an gespritzten Polystryrolteilen. Wintergerst S., Heckel K.), Kunststoffe, 1956, 46, № 8, 365 (нем.)

Явления двойного лучепреломления в изделиях из полистирола авторы рассматривают как следствие молекулярной ориентации, происходящей в процессе литья под давлением. Л. Песин

9792. **Пластмассы в садоводстве. Нётль** (Kunststoffe im Gartenbau. Nötl Hans), Maschinenmarkt, 1956, 62, № 80, 24—25 (нем.)

Обзор свойств пленок из поливинилхлоридного пластиката и полиэтилена и их применение в садоводстве, в упаковке зелени и др., а также для труб и шлангов для подвода воды и орошения. Л. Песин

9793. **Об изготовлении и укладке пластмассовых водопроводных труб. Грунер** (Über die Herstellung und Verlegung von Kuststoffrohren für die Wasserversorgungstechnik. Gruner Hans), Wasserwirtsch.—Wassertechn., 1957, 7, № 3, 102—103 (нем.)

Приведены результаты эксплуатации труб, изготовленных из поливинилхлорида, диам. 50—125 *мм* и длиной 6 *м*. Н. Кельцев

9794. **Применение поливинилацетата в технике. Мюльштеф** (Der technische Einsatz der Polyvinylazetate. Mühlsteph W.), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 10, 233—235 (нем.)

Промышленный ассортимент поливинилацетатных продуктов, их свойства и применения в лакокрасочной, клеевой, текстильной и бумажной пром-сти, строительной технике, пром-сти кожзаменителей и для произ-ва поливинилового спирта. Л. Песин

9795. **Фурфурольные смолы и возможности получения их из испанского дрока. Марсо-Муньос-Кобо** (Resinas furfurilicas y su posible preparación a partir de esparto español. Marzo Muñoz-Cobo M. T.), Ion, 1956, 16, № 182, 531—542 (исп.)

Обзор методов получения фурфурольных смол (фурфурольнофенольных, фурфурольнокарбонильных, фурфурольномочевинных, фурфурольномалеиновых, винилфурфурольных, фурфурольно-лигниновых) и данные по получению фурфурола и лигнина из испанского дрока. Библ. 93 назв. Л. Песин

9796. **Новое в области эпоксидных смол. Нёт** (De recente ontwikkeling van de epoxyharsen. Neut J. H. van der), Plastica, 1956, 9, № 10, 615—619, 586 (гол.; рез. англ., франц., нем.)

Обзор. Рассмотрены схемы отверждения эпоксидных смол (ЭС) ангидридами к-т, аминами, полиамидами; преимущества и недостатки упомянутых отвердителей; применение ЭС в электронной пром-сти, лакокрасочных произ-вах, резиновой пром-сти, произ-ве поливинилхлоридных пластиков. Кратко описаны продукты взаимодействия эпихлоргидрина с новолаками и резолами, а также перспективы развития произ-ва и применения ЭС. Л. Песин

9797. **Современные методы переработки ненасыщенных полиэфирных смол. Вейсбарт** (Moderne Verfahren zur Verarbeitung ungesättigter Polyesterharze. Weisbart Hans), Chem. Ind., 1956, 8, № 10, 493—494, A692 (нем.; рез. англ.)

В ФРГ выпуск полиэфирных смол достиг 1000 *т* в год. Все большее распространение получают пресс-материалы на основе полиэфирных смол с большой скоростью отверждения (время выдержки изделий 30 сек.) и требующие небольшого давления ($\leqslant 7$ *кГ/см*²); для переработки этих материалов должны применяться спец. быстроходные прессы, обеспечивающие высокую скорость замыкания прессформы. Л. Песин

9798. **Новый прессматериал для специальных климатических условий. Зёдер** (Neuentwicklung einer Preßmasse für besondere klimatische Bedingungen. Söder W.), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 11, Plastverarbeitung, P2—P3 (нем.)

В ГДР разработан стойкий к тропич. условиям прессматериал на основе резольной фенольной смолы, наполненной древесной мукой, частицы которой хорошо пропитаны смолой и защищены от действия влаги. Материал имеет прочность на изгиб 852 *кГ/см*², прочность на удар 7,5 *кГсм/см*², теплостойкость по Мартенсу 136°, водопоглощение 79 *мг/дм*² за 4 суток, поверхностное сопротивление 10^{10} *ом*, уд. объемн. сопротивление 10^{12} *ом. см*, $tg\delta$ 0,072 при 800 *гц* (электрич. характеристики определены после 30 мин. нагревания при 80°). Длительные испытания изделий из прессматериала в тропич. камере дали хорошие результаты; проводятся испытания на стойкость к термитам. Л. Песин

9799. **Экономическое значение термореактивных мочевинных и меламиновых смол.—** (Importance économique des résines thermodurcissables: l'urée et la mélamine.—), Plast. inform., 1956, 7, № 143, 1—2, № 145. 1, 4—5 (франц.)

1. Обзор методов произ-ва мочевины и формальдегида, способов получения мочевиноформальдегидных смол и областей их применения. Эти смолы занимают первое место (50—60%) среди синтетич. клеев. При использовании мочевиноформальдегидных смол в качестве пропиточных в-в для ткани их пластифицируют глифталевыми смолами или смесью глицерина и фталевого ангидрида; ткань пропитывают также р-ром, содержащим 20 ч. формалина (конц-ия 40 *г/100 мл*), 10 ч. мочевины и 5 ч. борной к-ты в 60 ч. воды, высушивают при 55° и промывают кипящим мыльным р-ром. *2.* Обзор методов произ-ва меламина и меламиновых смол и их применения. Описано использование ВЧ-установок для подогрева и отверждения аминопластов и приведен примерный расчет мощности ВЧ-генератора для подогрева пресспорошков при заданных навеске и времени нагревания. Л. Песин

9800. «Роданит S». Спазье (Un nouveau matériau plastique la rhodanite S. Spazier), Techn. appl., 1956, № 30, 31—37 (франц.)

См. РЖХим, 1957, 6379.

9801. Установка для изготовления труб и листовых материалов шприцеванием. Рейфенхаузер (Plant for the extrusion of pipe and sheet. Reifenhauser H.), Trans. and J. Plast. Inst., 1956, **24**, № 58, 346—353. Discuss., 353—356 (англ.)

Описано оборудование и технология произ-ва труб и листов из высокопрочного полистирола, пластмасс на основе ацетилцеллюлозы и ацетобутирата целлюлозы, полиэтилена и др. Приведена дискуссия. Л. Песин

9802. Технология получения и физико-механические свойства пенополистирола. Моисеев А. А., Дурасова Т. Ф., Хим. пром-сть, 1957, № 3, 141—147

Краткий обзор получения пенополистирола (ПП) в зарубежных странах (США, ФРГ) и технология произ-ва отечественного ПП, марок ПС-1 и ПС-4 и их физ.-мех. свойства. Л. Песин

9803. Применение поливинилацетатных клеев в деревообрабатывающей промышленности. Бергер, Рейхсталер (Polyvinylacetátová lepidla — nový typ lepidel používaný v dřevozpracujícím průmyslu. Berger Vladimír, Reichsthaler Gabriel), Dřevo, 1956, **11**, № 10, 256—258 (чешск.)

В результате испытаний клеевых свойств водн. эмульсий поливинилацетата (I), разработанных в Чехословакии, на основе непластифицированного I (сухой остаток 50%, вязкость при 20° 1200 *спуаз*) и пластифицированного I (сухой остаток 56%, вязкость 900 *спуаз*) установлено, что эмульсии могут быть применены для склейки древесины в том случае, если склеенные изделия не соприкасаются непосредственно с водой (музыкальных инструментов и др.). Л. Песин

9804. Производство и применение смолы М-60 для фанерования мебели. Коренев Н. И., Закревская О. М., Деревообрабат. пром-сть, 1957, № 8, 21

Смола М-60 получена конденсацией 100 вес. ч. мочевины (I) с 216 вес. ч. формалина (II) 40%-ной конц-ии. II загружают в реактор, нейтрализуют до pH 7,5, добавляют первую порцию I (75% от общего веса I), смесь постепенно подогревают до 80° и выдерживают при 80° в течение одного часа. После охлаждения массы до 70°, загружают в реактор вторую часть I (25%). Смесь вновь подогревают до 80°, выдерживают 30 мин. (до pH среды 6,0—6,5), охлаждают до 65—70°, и вакуумируют до 60%-ной конц-ии. Готовую смолу применяют для фанерования мебельных деталей горячим и холодным способами. При горячем фанеровании в качестве отвердителя применяют NH_4Cl, который добавляют в кол-ве 0,3—0,5% к весу смолы. При фанеровании холодным способом применяют $CH_3CH(OH)COOH$ в кол-ве 5—10%. Приведены условия фанерования. Н. Левкина

9805. Склеивание фанеры без подсушки шпона, намазанного смолой. Забродкин А. Г., Деревообрабат. пром-сть, 1957, № 6, 7—9

Для склеивания фанеры марки ФСФ исследованы смолы: ВИАМ-Б, НИИФ-С-35, С-1, СКС-70, СКС-50 и ЦНИИМОД-1. Найдено, что наиболее рационально применять смолы высокой конц-ии и низкой щелочности, напр.: крезольные СКС-70, СКС-50, С-50 и фенольную С-50. Н. Левкина

9806. Изготовление клееных конструкций из консервированной древесины. Сельбу, Грёнволль (Laminering av trykkimpregnert furu. Selbo Magnus M., Grønvold Ole), Norsk skogind., 1956, **10**, № 9, 304—311 (норв., англ.)

Норвежская сосновая древесина (*Pinus silvestris*), обработанная консервирующими средствами [солями Болидена (цинковые соли мышьяковой и хромовой к-т), чистым хроматом Cu и креозотом], нормально склеивается фенольной смолой с кислым катализатором, резорциновыми и резорцинофенольными смолами при 35°. При этом прочность на сдвиг и брак по расклейке примерно такие же, как у контрольных образцов. При 25° древесина, консервированная солями Болидена и кислым хроматом Cu, также склеивается нормально, а древесина, пропитанная креозотом, имеет повышенный процент брака по расклейке (5,5—18,6% в зависимости от рода клея). Л. Песин

9807. Облученный полиэтилен для высокотемпературной изоляции. Мейкл, Грехэм (Irradiated polyethylene for high temperature insulation. Meikle James B., Graham Bruce), Rubber and Plast. Age, 1956, **37**, № 10, 678—679, 681 (англ.)

Описана установка для облучения полиэтиленовой кабельной изоляции быстрыми электронами с мощностью излучения $70 \cdot 10^6$ *рентген-экв* в 1 мин. Облученный на этой установке полиэтилен (торговая марка «Хирад») имеет ρ_v 10^{19} *ом. см*, диэлектрич. постоянную 2,3, tgδ 0,0005 и способен длительное время выдерживать т-ру 150° и кратковременно 350°. Л. Песин

9808. Полиэфирные литьевые смолы для жестких электроизоляционных деталей. Блэк (Polyester casting resins for rigid insulating parts. Black R. G.), Electr. Manufact., 1955, 56, № 4, 139—142 (англ.)

Приведены примеры использования смол для отливки электроизоляционных изделий. Л. Песин

9809. Применение пластмасс для звукоизоляции автокузовов и пассажирских вагонов. Кальперс (Kunststoffe zur Lärmisolierung von Kraftwagen. Kalpers H.), Plastverarbeiter, 1957, 8, № 6, 212—213 (нем.)

9810. Машина для литья под давлением «Esaco», модель 56. Виндинг (Plasticsprøjtestøbemaskinen «Esaco» model 56. Winding S.), Plastic, 1956, 6, № 12, 173—174 (датск.)

Характеристика изготовляемой в Дании литьевой машины с производительностью впрыска 70 *г* в 1 сек. и часовой производительностью по изделиям из полистирола 10,5 *кг*. Л. Песин

9811 П. Изготовление формованных изделий из полиэтилена (Process for the production of shaped bodies of polyethylene) [Deutsche Gold — und Silberscheideanstalt Vorm. Roessler]. Англ. пат. 735162, 17.08.55

Частицы полиэтилена подвергают набуханию в органич. р-рителе при т-ре < 50°, без растворения полимера. Набухшие частицы сплавляют при т-ре ниже их первоначальной т-ры размягчения и полученную массу формуют при 60—100°. Кол-во поглощенного р-рителя составляет 10—100%. Из р-рителей применяют бензол, бензин, толуол, ксилол, циклогексан, тетрагидронафталин, CCl_4, трихлорэтилен или стирол. Таким способом можно вводить в полимер пластификаторы (полиизобутилен, НК или СК и гуттаперчу), красители, пигменты и наполнители. Свойства материала могут быть улучшены вытяжкой. Ю. Васильев

9812 П. Сополимеры стирола и дивинилбензола. Хейуорд (Copolymères de styrène et divinylbenzène. Haward Robert N.) [Petrocarbon Ltd]. Франц. пат. 1046493, 7.12.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 16, 3746—3747 (нем.)]

Стирол и дивинилбензол сополимеризуют в водн. суспензии с растворимыми в мономере персоединениями при 70—120° в присутствии бентонита (0,001—0,05 вес.% от суспензии) в качестве стабилизатора, желатины (0,0005—0,1 вес.%) и растворимой, нейтр. (pH 5—9) минер. соли (0,01—0,2 вес.%). Вместо дивинилбензола можно применять технич. концентрат, содержащий 48% дивинилбензола, 42,1% этилвинилбензола, 9,1% диэтилбензола и 0,5% нафталина. Смешивают при 90° 320 *мл* воды, 120 *мл* стирола, 40 *мл* дивинилбензола и добавляют 0,64 *г* катализатора (Порофор 254). Через

10 мин. вводят 0,02% бентонита в водн. суспензии, 0,05% KCl и 0,004% желатины в смеси с 20 *мл* воды. Перемешивают еще 2 часа и затем 7 час. при 98°. Продукт — твердый гранулированный полимер — применяют для произ-ва ионообменных смол и для изготовления отражающих поверхностей дорожных указателей. Ю. Васильев

9813 П. **Получение поливинилхлорида и пластизолей** (Production of vinyl chloride polymer and plastisols therefrom) [Naamlooze vennootschap de Bataafsche petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 728809, 27.04.55

Винилхлорид, содержащий растворенную в нем перекись или смесь его с ⩽5 вес.% винилацетата, -формиата, -бензоата, -бромида, винилиденхлорида, метилакрилата, метилметакрилата, акрилонитрила или стирола, смешивают с эмульгатором (напр., с мерзолятом натрия), разбавляют водой и полимеризуют при т-ре ⩽60°. Полученную суспензию выдерживают при 90—160° в течение >10 сек., но менее времени, требующегося для заметной агломерации и коагуляции частичек полимера. В качестве инициаторов указаны перекиси каприлила, лауроила, стеароила, бензоила, ацетилбензоила, *п*-хлорбензоила и 2,4-дихлорбензоила, а также *трет*-бутилпербензоат. Полимер используют для приготовления пластизолей. А. Дабагова

9814 П. **Композиции из поливинилгалогенидов** (Vinyl halide polymer composition) [The B. F. Goodrich Co.]. Австрал. пат. 200944, 15.03.56

Твердая, прочная термопластичная композиция состоит из смеси: а) 100 вес. ч. твердого поливинилгалогенида или сополимера винилгалогенида с небольшим кол-вом других моноолефиновых соединений; б) 1—40 вес. ч. твердого упругого сополимера, 50—90 вес.% стирола и 10—50 вес.% акрилонитрила; в) 1—30 вес. ч. каучукоподобного сополимера, содержащего 50—90 вес.% 1,3-бутадиена, 5—30 вес.% акрилонитрила и 5—30 вес.% другого моноолефинового соединения; г) 5—40 вес.% нерастворимого в воде соединения поливалентного металла IV и VII групп периодической системы. Ю. Васильев

9815 П. **Термопластичные композиции** (Thermoplastic compositions) [United States Rubber Co.]. Англ. пат. 735006, 10.08.55

Жесткую термопластичную смолу, не содержащую пластификатора, получают смешением 3—35 ч. неопрена и 97—65 ч. поливинилхлорида (или его сополимеров с винилацетатом или с винилиденхлоридом) и нагревают смесь при т-ре выше т-ры плавления поливинилхлорида. В композицию можно вводить наполнители, красители, пигменты, стабилизаторы, напр. сульфат Pb, в кол-вах, при которых не происходит заметного изменения прочности на удар. Полимеры можно смешивать в шаровых мельницах, на вальцах, в виде латексов, р-ров или диспергированием одного из полимеров в латексе другого с последующим удалением дисперсионной среды. Продукты обладают высокой прочностью на удар и имеют модуль изгиба ⩾7000 *кГ/см*². Композиции используют для изготовления частей машин, электрооборудования, некорродирующих контейнеров, труб, а также для получения пенопластов. А. Дабагова

9816 П. **Поливинилхлорид, пластифицированный полиакрилонитрилом. Уилок** (Polyvinyl chloride plasticized with acrylonitrile. Wheelock George L.) [B. F. Goodrich Co.]. Канадск. пат. 519991, 27.12.55

Поливинилхлорид или его сополимеры с моноолефиновыми соединениями пластифицируют полимерным пластификатором, полученным полимеризацией смеси, состоящей из 50—80 вес.% (или 50—75%) 1,3-бутадиена (или изопрена) и содержащей акрило-, метакрило-, этакрило- или хлоракрилонитрил. Пластификатор имеет мол. в. <85000. Для получения пластификатора мономеры полимеризуют в эмульсии при 30°, в присутствии ⩾5 вес. % алифатич. меркаптана, содержащего 4—18 атомов С, в качестве регулятора полимеризации. Напр., смесь для полимеризации содержит (в вес. ч.) 66,7 бутадиена, 33,3 акрилонитрила, 191,8 воды, 5,0 мыла из жирной к-ты, 1,0 Na-соли алкарилсульфоновой к-ты, 0,3 персульфата K и 5,0 *трет*-додецилмеркаптана. В состав композиции входит 5—90 (или 30—50) вес. ч. указанного пластификатора на каждые 10—95 (или 50—70) вес. ч. смолы. Ю. Васильев

9817 П. **Получение поливинилового спирта. Бристол, Таннер** (Production of polyvinyl alcohol. Bristol John E., Tanner Walton B.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2734048. 7.02.56 (англ.)

Способ получения поливинилового спирта (I) состоит в том, что р-р поливинилового эфира насыщ. карбоновой к-ты с 1—4 атомами С с конц-ией 0,1—1% (напр., 0,2—0,5%-ный или 0,3%-ный р-р поливинилацетата (II)) обрабатывают при т-ре кипения реакционной смеси в отсутствие воды спиртом с 1—4 атомами С (напр., CH_3OH) и в присутствии 0,05—5% (лучше 0,2—0,5%) щел. алкоголята (напр., CH_3ONa). Поливиниловый эфир вводят в реактор с такой скоростью, чтобы содержание его в кипящей реакционной смеси в любой момент было ⩽1 вес.%, спирт вводят в таком кол-ве, чтобы нерастворимый I образовал в реакционной среде, легко обрабатываемую суспензию (2—4 вес. ч. CH_3OH на 1 вес. ч. II). Р-цию проводят непрерывно: спирт. р-ры поливинилового эфира и алкоголята вводят в снабженный мешалкой реактор, нагретый до т-ры кипения реакционной смеси, одновременно непрерывно отбирая для фильтрации суспензию I из второго реактора, последовательно соединенного с первым. Я. Кантор

9818 П. **Получение искусственных смол и промежуточных продуктов. Абель, Зейферт, Шрейбер** (Verfahren zur Herstellung von Kunstharzen und Kunstharzzwischenprodukten. Abel Gerhard, Seifert Ernst, Schreiber Herbert) [Röhm & Haas G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 941815, 19.04.56

Искусственные смолы и промежуточные продукты получают полимеризацией в присутствии 0,05—1% катализатора ($AlCl_3$, $SnCl_4$, BCl_3, их комплексы со спиртами и эфираты) простого дигидродициклопентадиенилвинилового эфира, также в присутствии другого полимеризующегося в-ва (напр., винилового эфира, стирола, изобутилена, акриловой к-ты, жирных масел, продуктов их переэтерификации многоатомными спиртами или жирных к-т). Полимеризацию ведут в присутствии р-рителей и (или) разбавителей. Полученные продукты применимы для произ-ва пленок, клея, пластмасс и лаков. Напр., смесь 50 вес. ч. дигидродициклопентадиенилвинилового эфира и 50 ч. бензина и 0,7 ч. р-ра эфирата BF_3, содержащего 14,8% BF_3, нагревают с обратным холодильником; в результате экзотермич. р-ции т-ра поднимается до 80°. Полученный коричневый р-р осветляют введением небольшого кол-ва пиперидина. Продукт образует на воздухе или при нагревании с льняным маслом и алкидной смолой светлую прочную пленку. Ю. Васильев

9819 П. **Получение полимеров акрилонитрила с регулируемым молекулярным весом. Ричардс** (Polymerization of acrylonitrile to polymers of controlled molecular weight. Richards John C.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канадск. пат. 513698, 14.06.55

Способ получения однородного по мол. весу полиакрилонитрила отличается тем, что полимеризацию проводят в присутствии персульфатного инициатора ($(NH_4)_2S_2O_8$ в кол-ве 0,3—0,75%) и активатора, представляющего собой растворимое в воде сульфоксисо-

единение, являющееся восстановителем (метабисульфит Na в кол-ве 0,6—1,5%) в среде с постоянной кислотностью. Акрилонитрил прибавляют к находящемуся в алюминиевой емкости р-ру инициатора и активатора, поддерживая pH в пределах 2,5—3,5 добавлением к-ты. С. Сосин

9820 П. Полимеризация акрилонитрила в присутствии поли-N-винилациламида. Кувер (Polymerization of acrylonitrile in the presence of N-vinyl acylamide polymers. Coover Harry W.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2735830, 21.02.56

Для получения смол нагревают до т-ры кипения (25—75°) в присутствии инициатора, также эмульгаторов и регуляторов (меркаптанов) дисперсию 5—50 (или 5—40) вес. ч. N-винилациламида, имеющего в целом 6—10 атомов С и 1—3 атома С в ацильной группе (напр., N-винилсукцинимида, N-винилдиацетамида или N-винил-N-метилацетамида). Эти в-ва имеют общие ф-лы $CH_2{=}CHN(R')COR$ и $CH_2{=}CHN(COR')COR$, где R и R′ — алкил, имеющий 1—3 атома С, или фенил. По завершении полимеризации к реакционной смеси, содержащей полимер, добавляют 50—95 (или 60—95) вес. ч. смеси мономеров, состоящей из 85—99,5 вес.% акрилонитрила и 15—0,5 вес.% другого соединения, имеющего группу $-CH{=}C<$ (напр., винилацетата) и нагревают до полимеризации. Напр., 5 *г* N-винилсукцинимида эмульгируют в 100 *мл* воды, содержащей 0,1 *г* $(NH_4)_2S_2O_8$ и 0,5 *мл* Тергитоля (Na-соль 7-этил-2-метилундекан-4-сульфоновой к-ты). Эмульсию перемешивают 24 час. при 45°, охлаждают до 25°, добавляют 14,2 *г* акрилонитрила, 0,8 *г* винилацетата, 0,1 *г* $(NH_4)_2S_2O_8$ и 0,1 *г* бисульфита Na и перемешивают 16 час. при 35°. Полимер содержит ~24% связанного N-винилсукцинимида и растворим в диметилацетамиде и диметилформамиде. Полученные из него волокно и пленки имеют т. размягч. >200° и хорошо окрашиваются красителями. Ю. Васильев

9821 П. Полимеризация акрилонитрила в присутствии модифицированных полимеров. Кувер (Polymerization of acrylonitrile in the presence of modified preformed polymers. Coover Harry W., Jr) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2735831, 21.02.56

Акрилонитрил (I) полимеризуют в среде, содержащей ранее полученный смешанный полимер, не выделенный из среды, где протекала р-ция его образования. Для этой цели нагревают в присутствии катализатора дисперсию 1—10 вес. ч. мономера (акриламида ф-лы $CH_2{=}CR^3CON(R)R'$, малеамида или фумарамида ф-лы $R'N(R)COCH{=}CHCON(R)R'$, итаконамида ф-лы $CH_2{=}C[CONR(R')]CH_2CONR(R')$, цитраконамида ф-лы $(CH_3)C[CON(R)(R')]{=}CHCON(R)R'$, малеаматов или фумаратов ф-лы $R^2OCOCH{=}CHCON(R)R'$, итаконаматов ф-лы $CH_2{=}C(COOR^2)CH_2CON(R)(R')$, цитраконаматов ф-лы $CH_3C(COOR^2){=}CHCON(R)R'$, акрилатов ф-лы $CH_2{=}CR^3COOR^2$ и виниловых эфиров карбоновых к-т ф-лы $CH_2{=}CHOCOR'$). В ф-лах R и R′—H или алкил с 1—4 атомами С, R^2 — алкил с 1—4 атомами С, R^3 — H или метил. Р-цию проводят до полной полимеризации мономера. К реакционной среде добавляют 1—10 ч. другого мономера из числа указанных выше и вновь нагревают до полной полимеризации, затем вводят 1—40 вес. ч. (напр., 30—40 ч.) I или смеси 85—99,5 вес.% I и 15,0—0,5 вес.% другого ненасыщ. полимеризуемого в-ва, имеющего группы: $-CH{=}C<$ или $CH_2{=}C<$ и нагревают при 25—75° до завершения полимеризации. Окончательный смешанный полимер содержит 5—95 вес.% связанного I. В эмульсию можно вводить эмульгаторы — соли щел. металлов и алкилсерных к-т (напр., лаурилсульфат Na), ароматич. сульфокислот (изобутилнафталинсульфонат Na), эфиров сульфоянтарной к-ты, жирных к-т, имеющих 12—20 атомов С или амиды жирных сульфокислот, и регуляторы — гексил-, октил-, лаурил-, додецил- или миристилмеркаптаны. 9 *г* N,N′-диметилфумарамида суспензируют в 100 *мл* дистил. воды, содержащей 0,1 *г* персульфата NH_4 (II), 0,1 *г* бисульфита Na (III) и 1 *г* сульфоэфира («Тритон 720»). Полученную эмульсию полимеризуют 12 час. при 50°, охлаждают до ~20°, добавляют 0,5 *г* акриламида, 0,01 *г* II и 0,01 *г* III и продолжают полимеризацию еще 5 час. при 45°. После охлаждения до ~20° вводят р-р 0,5 *г* I, 0,01 *г* II и 0,01 *г* III в 10 *мл* воды и завершают полимеризацию в течение 8 час. при 50°. Эмульсию разделяют введением конц. р-ра соли, отфильтровывают выпавший полимер, промывают и сушат. Полученный полимер содержит ~5 вес.% связанного I и может быть использован в смеси с поли-I для изготовления волокна. Ю. Васильев

9822 П. Растворы полимеров акрилонитрила в расплавленном трихлорнитропропаноле. Де-Уитт (Solutions of acrylonitrile polymers in molten trichloronitropropanol. De Witt Hobson D.) [The Chemstrand Corp.]. Пат. США 2732359, 24.01.56

5—35 вес. % полиакрилонитрила или сополимера из ≥70 вес.% акрилонитрила и до 30 вес.% другого полимеризуемого мономера (винилацетата или винилпиридина), или 5—35 вес.% смеси из: а) сополимера из ≥75 вес.% акрилонитрила и до 25 вес.% винилацетата или другого сополимеризуемого мономера и б) сополимера из 30—90 вес.% винилпиридина или алкилзамещ. винилпиридина и 10—70 вес.% акрилонитрила или другого сополимеризуемого мономера тщательно растворяют в 65—95 вес.% расплавленного трихлорнитропропанола. В результате получают гомог. р-р, способный окрашиваться органич. красителями. Аналогично получают р-р сополимера из 85—95 вес.% акрилонитрила, 3—8 вес.% винилпиридина или алкилзамещ. винилпиридина и 2—7 вес.% другого полимеризуемого мономера. Так, 3 ч. полиакрилонитрила тщательно смешивают с 20 ч. твердого трихлорнитропропанола, смесь нагревают до 80° и перемешивают 15 мин. при этой т-ре для растворения полимера. Получают прозрачный вязкий р-р, остающийся стабильным при охлаждении до ~20°. Р-р пригоден для изготовления пленки и волокна. Я. Кантор

9823 П. Сополимеры акрилонитрила. Флюшер, Фелисс (Acrylonitrile copolymers. Fluchaire Maurice Louis Auguste, Phelisse Jean Auguste) [Soc. des Usines Chimiques Rhone Poulenc]. Пат. США 2735827, 21.02.56

Полиакрилонитрил сополимеризуют с простым виниловым эфиром аминоспирта (диэтиламино- и диметиламиноэтанола или N-оксиэтилпирролидина) общей ф-лы $CH_2{=}CHO(CH_2)_nR_1R_2$, где *n* — целое число > 5, R_1 и R_2 — H или насыщ. или ненасыщ. углеводородные радикалы. Сополимер растворяют в диметилформамиде и используют р-р для произ-ва пленок и волокна. В составе сополимера находится ≥ 20% указанного эфира. Сополимеризацию проводят в присутствии катализатора и двойного кол-ва воды по отношению к весу мономеров, при 0—60°. Напр., 100 ч. акрилонитрила смешивают с 250 ч. воды, вводят 100 ч. винилового эфира диметиламиноэтанола и 80 ч. лед. CH_3COOH, создавая pH р-ра 5,4. Полученный прозрачный р-р нагревают до 30°, добавляют постепенно 50 ч. 8%-ного водн. р-ра персульфата K и 25 ч. 8%-ного водн. р-ра бисульфита Na. После экзотермич. р-ции р-р нагревают 4 час. при 40°, вводят в течение 15 мин. 200 ч. воды и 20 ч. CH_3COOH и, непрерывно мешая, выливают массу в 2000 ч. водн. р-ра K_2CO_3 (100 *г/л*). Выпавший полимер (162 ч.) промывают водой и высушивают. 20 *кг* полученного сополимера растворяют в 500 *кг* диметилформамида, добавляют 80 *кг* полиакри-

лонитрила и используют р-р для получения волокна или пленок. Ю. Васильев

9824 П. Сополимеры акрилонитрила и моноаллиламина. Прайс, Томас, Падбери (Product comprising an acrylonitrile-monoallyl amine copolymer. Price John A., Thomas Walter M., Padbury John J.) [American Cyanamid Co.]. Канадск. пат. 511523, 5.04.55

Сополимер 85—98,5 вес.% акрилонитрила (I) и 1,5—15 вес.% моноаллиламина (II), в котором все азотсодержащие группы являются нитрильными и аминными группами, а также сополимер I, II (в тех же соотношениях) и метилакрилата получают полимеризацией смеси мономеров в водн. среде, в присутствии катализатора. С. Сосин

9825 П. Ненасыщенные уреидоэфиры и их полимеры. Меламед (Unsaturated ureido ethers and polymers thereof. Melamed Sidney) [Röhm & Haas Co.]. Пат. США 2734891, 14.02.56

Патентуются соединения ф-лы $CH_2{=}CHOAN(R)CONHR'$ (I), $CH_2{=}CHOAN(R^2)CON(R^1)R^3$ (II), $CH_2{=}CHOYC(R^4)(R^5)NHCON(R^1)R^3$ (III) и $CH_2{=}CHOZNHCON(R^1)R^3$ (IV), где A — циклогексилен или алкилен с 2—18 атомами C, из которых ⩾ 2 атомов C образуют цепь, связывающую соседние атомы O и N, R — H или одновалентный углеводородный радикал с 1—18 атомами C, R^1 и R^3 — одинаковые или различные алифатич. или циклоалифатич. углеводородные радикалы с 1—24 атомами C, R^2 — одновалентный углеводородный радикал с 1—18 атомами C, R^4 и R^5 — одинаковые или различные алкилы с 1—4 атомами C, Y — алкилен с 1—2 атомами C, а Z — циклогексилен или алкилен с 4—18 атомами C, из которых ⩾ 4 атомов C образуют цепь между соседними атомами O и N. I получают действием изоцианатов R^1NCO на аминоалкилвиниловые эфиры $CH_2{=}CHOANHR$ при т-ре от —10 до 100°, в присутствии или в отсутствие инертного р-рителя (C_6H_6 или петр. эф.). Так, охлажд. до 0° р-р 0,5 моля 2-аминоэтилвинилового эфира в 50 *мл* сухого C_6H_6 обрабатывают по каплям при перемешивании р-ром 0,5 моля этилизоцианата в 50 *мл* сухого C_6H_6, при т-ре ⩽5°, оставляют на 30 мин., отгоняют C_6H_6 под пониженным давлением, твердый остаток (79 *г*) перекристаллизовывают из смеси бензола и петр. эфира. Получают 73 *г* N-(2-винилоксиэтил)-N′-этилмочевины с т. пл. 55—57°. II, III и IV получают взаимодействием дизамещ. карбамилхлорида R^1R^3NCOCl с аминами $CH_2{=}CHOANHR^2$, $CH_2{=}CHOYC(R^4)(R^5)NH_2$ и $CH_2{=}CHOZNH_2$ при т-ре от —10 до 100°, в присутствии акцептора HCl (избытка амина или неорганич. щелочи). Так, охлажд. смесь 0,5 моля K_2CO_3, 150 *мл* воды, 100 *мл* толуола и 0,5 моля 2-амино-2-метилпропилвинилового эфира обрабатывают при перемешивании р-ром 0,5 моля диметилкарбамилхлорида в 100 *мл* толуола, кипятят 2 часа, фильтруют, отделяют органич. слой, высушивают и перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 86°/0,5 *мм*, которая кристаллизуется при стоянии и представляет собой NN-диметил-N′-(1,1-диметил-2-винилоксиэтил)-мочевину. I и III можно также получать р-цией изоцианатоалкилвиниловых эфиров ф-лы $CH_2{=}CHOYC(R^4)(R^5)NCO$ с первичными или вторичными аминами NH_2R^1 и $NH(R^1)R^3$. Так, к р-ру 0,1 моля *н*-додециламина в 50 *мл* сухого C_6H_6 при 0°—5° добавляют р-р 0,1 моля 2-изоцианатоизобутилвинилового эфира в 50 *мл* сухого C_6H_6 с такой скоростью, чтобы т-ра смеси оставалась < 10°, перемешивают 16 час., отгоняют под пониженным давлением летучие и р-ритель и получают 31 *г* желтого вязкого масла, постепенно затвердевающего в продукт с т. пл. 30—35° (перекристаллизован из CH_3OH и воды), который представляет собой N-додецил-N′-(1,1-диметил-2-винилоксиэтил)-мочевину. Аналогично получают N-*трет*-октил-N′-винилоксиэтилмочевину (т. пл. 55—58°), N-винилоксиэтил-N′-(3-метил-3-нитробутил)-мочевину (т. пл. 50—55°) и N-этил-N′-винилоксифенилмочевину (т. пл. 75—77°). Продукты применяют в качестве бактериостатич. средств, для модификации поливинилового спирта, оксиэтилцеллюлозы, крахмала и т. п. материалов в виде пленок, волокон и тканей, для придания им гидрофобности и способности к окрашиванию, а также в качестве компонентов аминопластов, в частности мочевино- и меламиноформальдегидных смол и клеев. Уреидоалкилвиниловые эфиры способны образовать полимеры и сополимеры в присутствии азосоединений. Я. Кантор

9826 П. Сульфинокислотные производные полимеров, содержащих ароматические группы. Аллен, Минск (Sulfinic acids of polymers containing aromatic groups. Allen Charles F. H., Minsk Louis M.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2735841, 21.02.56

Сульфинированный полимер содержит 55—90 вес.% элементарных звеньев ф-лы — $CH_2C(R')(RSO_2X)$ —, где R — ароматич. ядро бензола или нафталина, R′ — H или метил и X — H или щел. металл. Для получения сульфинированных полимеров полистирол, поли-α-метилстирол или полиметилнафталин обрабатывают SO_2 в отсутствие воды с катализатором Фриделя — Крафтса (безводн. $AlCl_3$) при т-ре от —10 до 25°. Полученный продукт обрабатывают крепкой минер. к-той (напр., конц. HCl). Напр., 10 *г* полистирола диспергируют при перемешивании в 400 *мл* CS_2, охлаждают в ванне из льда с солью, вводят 20 *г* безводн. $AlCl_3$ и при энергичном перемешивании пропускают сухой HCl в течение 5 мин. и затем 3 часа — сухой SO_2. При этом смесь желатинирует, но после размешивания становится жидкой. Осадок отфильтровывают, промывают 600 *мл* свежего CS_2 и сушат в токе воздуха. Продукт получается в гранулированной форме, в виде Al-комплекса. Его суспензируют в 1 *л* смеси льда и дистил. воды, сильно подкисляют конц. HCl, отфильтровывают, промывают водой и высушивают в вакуум-эксикаторе над $CaCl_2$. 34 *г* влажного продукта суспензируют в 100 *мл* дистил. воды и медленно добавляют при сильном перемешивании 40%-ный водн. NaOH. Получают вязкую пасту, вес которой доводят прибавлением дистил. воды до 150 *г*. 75 *г* этой пасты вливают тонкой струей в 4 *л* абс. спирта. Выпадает белый волокнистый осадок Na-соли полистирол-*п*-сульфиновой к-ты. Полимер используют в качестве коагулянта и как антистатич. добавку для фотоматериалов. Ю. В.

9827 П. Способ получения продуктов полимеризации. Бредерек, Бедер (Verfahren zur Herstellung von Polymerisationsprodukten. Bredereck Hellmut, Bäder Erich) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 913477, 14.06.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 23, 5437 (нем.)]

Продукты полимеризации получают из органич. соединений с концевой CH_2-группой, связанной двойной связью (напр., из ненасыщ. углеводородов, винилхлорида или других виниловых производных, акриловых или алкилакриловых к-т и их производных, стирола или аллиловых соединений), применяя в качестве ускорителей полимеризации N-содержащие соединения, у которых хотя бы 1 атом H у атома N замещен радикалом ф-лы $R{-}SO_2{-}C(R')(R'')$, где R — любой алифатич., ароматич., гидроароматич. или гетероциклич. углеводородный радикал, R′ и R″ — H или замещ. углеводородный радикал, причем R, R′ и R″ могут быть одинаковы, а R′ и R″ замкнуты в кольцо. Напр., применяют такие арилсульфоналкил- или -алканоламины, у которых хотя бы 1 атом H у атома N замещен радикалом ф-лы $R'''{-}C_6H_4{-}SO_2{-}C(R')(R'')$, где

R′, R″ и R‴ — H или углеводородный радикал. В частности в качестве ускорителей полимеризации применяют (*п*-толилсульфонметил)-фениламин, ди-(*п*-толилсульфонметил)-метил- или -этиламин, ди-(гексилсульфонметил)-метиламин, ди-(*п*-толилсульфонметил)-этаноламин, ди- и тетра-(*п*-толилсульфонметил)-этилендиамин. Получаемые твердые полимеры применяют для изготовления деталей для лицевых, зубных и глазных протезов. М. Альбам

9828 П. • Способ получения низкомолекулярных гомогенных сополимеров и композиций на их основе. **Плас, Дейк** (Process for preparing low molecular weight copolymers of relative homogeneity, copolymers produced thereby and compositions containing. Plas Franciscus J. F. van der, Dijk Christiaan P. van). Канадск. пат. 523788, 10.04.56

Способ получения низкомолекулярных сополимеров из двух различных мономеров заключается в полимеризации смеси мономеров в условиях, способствующих образованию сополимера с мол. в. < 3000, причем конц-ия мономеров в реакционной смеси, в процессе сополимеризации, поддерживается постоянной в определенных границах. По указанному способу сополимеризуют алкенильные эфиры алифатич. к-т, с 1—15 атомами C и виниларароматич. соединения, причем в любой момент сополимер содержит в среднем от 4 до 10 алифатич. атомов C на каждую эфирную группу и от 1,8 до 2,5 эфирных групп на каждое ароматич. ядро. В частности, жидкий сополимер стирола и метилметакрилата с мол. в. ~ 1500 не менее чем на 90% состоит из сополимерных макромолекул, в которых выдержано приведенное соотношение компонентов. С. Сосин

9829 П. Получение полимеров из стирола и ненасыщенных жирных соединений. **Лоу, Батлер** (Production of polymeric products from styrene and unsaturated fatty compounds. Lowe Arnold John, Butler Donald) [Oxirane Ltd]. Пат. США 2736716, 28.02.56

Полимерные продукты получают при нагревании 4—6 ч. стирола со смесью 6—4 ч. ненасыщ. жирных к-т, выделенных из высыхающих масел, или с полными и неполными эфирами этих к-т и многоатомных спиртов. Смесь компонентов нагревают при 210—270° под давл. 25—100 *ат*, отводя тепло, выделяющееся при р-ции. Время нагревания составляет 5—10 мин. при 270°, 30—60 мин. при 230° и 60—120 мин. при 210°, причем за этот период времени реагирует 30—90% стирола. Реакционная смесь содержит ⩽ 50% масел с сопряженными двойными связями и может содержать до 0,5% серы от веса жирных к-т. С. Сосин

9830 П. Композиции, содержащие глицидные полиэфиры двуатомных фенолов (Compositions containing glycidyl polyethers of dihydric phenols) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 736641, 14.09.55

Клей для склеивания металлов состоит из глицидного полиэфира двуатомного фенола, содержащего в молекуле в среднем 1,0—1,5 ароматич. радикала и 1,6—2 эпоксигруппы и имеющего т. пл. < 30° (по Дюррану), и 3—20% глицидного эфира двуатомного фенола, содержащего в молекуле в среднем ⩾ 4 ароматич. радикалов и 1,2—1,8 эпоксигруппы и имеющего т. пл. > 75°. В композиции может присутствовать также жидкое алифатич. эпоксисоединение, напр. *бис*-(2,3-эпоксипропиловый) эфир или -тиоэфир, 1,2-*бис*-(2,3-эпоксипропокси)этан, глицидный эфир многоатомного спирта (глицерина, диэтиленгликоля, пентаэритрита или полиаллилового спирта) или эпоксидированные высыхающие масла, описанные в пат. США 2485160. Полиэфиры получают нагреванием, в присутствии NaOH, эпихлоргидрина или дихлоргидрина глицерина с резорцином, 1,1-*бис*-(4-оксифенил)-этаном, -пропаном, -бутаном, или -2-этилгексаном, 2,2-*бис*-(4-оксифенил)-пропаном, или бутаном, 3,3-*бис*-(4-оксифенил)-пентаном или с изомерными 2,4′- или 2,2′-диоксифенильными производными. Второй полиэфир приготовляют аналогично из однотипных или других фенолов. Полиэфиры высокого мол. веса можно получить из полиэфиров низкого мол. веса и другого многоатомного фенола. При изготовлении клея полиэфир с высокой т-рой плавления в виде порошка растворяют в расплавленном полиэфире и для разжижения добавляют жидкий алифатич. полиэпоксид. В качестве разбавителей используют нитрилы уксусной, пропионовой, масляной, капроновой, лауриновой, акриловой, метакриловой, кротоновой, олеиновой, янтарной, глутаровой, адипиновой или фумаровой к-т. Наполнителями служат асбест, Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2, боксит, ZnO, TiO_2, карбид Si, каолин, а отвердителями — NaOH, фенолят Na, HCOOH, $(COOH)_2$, фталевая к-та, H_3PO_4, неполные эфиры фосфорной к-ты (диэтилфосфат, гексаэтилтетрафосфат), катализаторы р-ции Фриделя—Крафтса и их комплексы и амины — триэтиламин, этилендиамин, пиридин, NN-диэтил,1,3-пропандиамин, дициандиамид и меламин. А. Дабагова

9831 П. Получение высокомолекулярных продуктов конденсации полиэпоксидов и содержащих серу соединений (Process for producing high molecular weight condensation products from polyepoxides and sulphur-containing compounds) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 730670, 25.05.55

Полимеры, содержащие S, получают р-цией соединения, имеющего по крайней мере 2 эпоксигруппы (напр., диглицидный эфир или тиоэфир, полимеризованный аллилглицидный эфир или глицидные эфиры, полученные из эпихлоргидрина или 2,3-эпоксипропанола-1 и многоатомного спирта или фенола) с H_2S или в-вом с 2 меркаптановыми группами [напр., насыщ. или ненасыщ. дитиолы с 2—18 атомами C, гетероциклич дитиолы с 7—20 атомами C, производные дитиолов и простых алифатич. моно- и монотиоэфиров, в-ва общей ф-лы: HSRXRSH, где X — ядро фурана или пирана (также гидрированное) и R — 2-валентная алифатич. углеводородная группа, и полисульфиды с концевыми меркаптановыми группами]. Мол. вес полимера и характер концевых групп регулируют соотношением реагентов. Для высокомолекулярных в-в, применяемых для получения волокна или пленки, применяют эквивалентные кол-ва компонентов. Р-ции проводят в р-ре, также в атмосфере инертного газа, с H_2S при т-ре от —15 до 150° (низкая т-ра предпочтительна, т. к. повышает растворимость H_2S) и с полимеркаптанами при 15—100°. В р-цию могут быть введены также небольшие кол-ва в-в, содержащих одну эпокси- или меркаптогруппу (напр., эпихлоргидрин, бензил- или этилмеркаптан). Получают вязкие или твердые продукты, отверждаемые KOH, NaOH, фенолятами или метилатами Na и K, триэтиламином, этилендиамином, пиридином, PbO_2, органич. перекисями, диизоцианатами, диальдегидами, многоосновными к-тами или аминоальдегидными смолами. Продукты применяют для формования изделий, для изготовления покрытий и пропитки. В них можно вводить другие полимеры, высыхающие масла, производные целлюлозы, виниловые смолы, р-рители и разбавители. Напр., пропускают H_2S через р-р глицидного эфира *бис*-фенола в толуоле в присутствии CH_3ONa. Получают смолу, пригодную для покрытий. При смешении с PbO_2 получают литьевую композицию. Ю. Васильев

9832 П. Отвердевающие композиции, содержащие простой глицидный эфир (Curable composition comprising a glycidyl ether) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 732289, 22.06.55

Для получения отвердевающих композиций, содержащих эпоксигруппу, смешивают (также при нагревании) глицидный эфир многоатомного фенола, имеющий > 1 эпоксигруппы в молекуле (напр., полученный из эпихлоргидрина и новолака или *бис*-фенола) и аллилоксибензол, содержащий в бензольном ядре 1—3 метилольных группы в положении 2,4 или 2,4,6. Смешение проводят в присутствии или в отсутствие р-рителей и разбавителей. Композиции отверждают при нагревании с фосфорной к-той, монобутилфосфатом, щавелевой к-той и *п*-толуол- или бензолсульфокислотой. В композицию можно вводить пигменты (напр., Cr_2O_3), смолы (напр., поливинилбутираль или поливинилацеталь), пластификаторы, наполнители и красители. А. Дабагова

9833 П. **Титаноорганические соединения в качестве катализаторов образования полиэфиров. Колдуэлл, Уэлман** (Organo-titanium catalysts for the preparation of polyesters. Caldwell John R., Wellman John W.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2727881, 20.12.55

Полиэфиры получают конденсацией под вакуумом при 225—310° в инертной атмосфере по крайней мере эквивалентного кол-ва α, ω-диоксисоединений ф-л $R^5O(CH_2)_pOR^6$ или $R^5O(R^7O)R^7OR^6$ с диэфирами дикарбоновых к-т ф-лы $R^1OOCC_6H_4SO_2C_6H_4COOR^4$ в присутствии катализаторов ф-л $Ti(OR)_4$, $(RR'R''R'''N)_2[Ti(OR)_6]$ и $(RR'R''R'''N)H[Ti(OR)_6]$, где R^1 и R^4 — алкил с 1—10 атомами C или ω-оксиалкил с 2—12 атомами C; группы R^1OOC— и R^4OOC— соединены с ароматич. ядром в любом свободном положении; $p = 2—12$; R^5 и R^6 — H или ацил с 2—4 атомами C; R^7 — алкилен с 2—4 атомами C; $q = 1—10$; R — алкил с 1—6 атомами C; R′, R″, R‴ — алкилы с 1—6 атомами C или арил-бензольного ряда с 6—9 атомами C. Ю. Голынец

9834 П. **Оловоорганические соединения в качестве катализаторов образования полиэфиров. Колдуэлл** (Organo-metallic tin catalysts for preparation of polyesters. Caldwell John R.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2720507, 11.10.55

Полиэфиры получают конденсацией под вакуумом при 225—310° в инертной атмосфере диэфира ароматич. дикарбоновой к-ты ф-лы $R^1OOCR^2XR^3COOR^4$ с α, ω-диоксисоединением ф-лы $R^5O(CH_2)_pOR^6$ или $R^5O(R^7O)_q$-R^7OR^6, где R^1 и R^4 — алкилы с 1—10 атомами C или ω-оксиалкилы с 2—12 атомами C, R^2 и R^3 — радикалы $(CH_2)_{n-1}$, R^5 и R^6 — атомы H или ацилы с 2—4 атомами C, R^7 — алкилен с 2—4 атомами C, X — 2-валентный ароматич. радикал $—C_6H_4—$ или $—C_6H_4YC_6H_4—$, связанные с R^2 и R^3, первый — в мета- и пара-положениях, второй — в положениях 4.4′, 4,3′ или 3,3′, Y — 2-валентный радикал $—(CH_2)—_{m-1}$, $—(CH_2)_{m-1}CO(CH_2)—_{m-1}$, $—(CH_2)_{m-1}O(CH_2)—_{m-1}$, $—O(CH_2)_mO—$, $—(CH_2)_{m-1}S(CH_2)_{m-1}$, $—S(CH_2)_mS—$, *п*-$—OC_6H_4O—$, *п*-$—SC_6H_4S—$, $—CH_3(CH_2)_{m-1}N<$ или $—O_2—$; $m=1—5$, $n=1—5$, $p=2—12$, а $q=1—10$, причем α, ω-диоксисоединение берут в кол-ве ⩾ 1 *экв* по отношению к карбалкоксигруппам в диэфире ароматич. дикарбоновой к-ты. Р-цию проводят в присутствии катализатора ф-лы $M_2[Sn(OR)_4]$, $MH[Sn(OR)_4]$, $M'[Sn(OR)_4]$, $M'[HSn(OR)_4]_2$, $M_2[Sn(OR)_6]$, $MH[Sn(OR)_6]$, $M'[Sn(OR)_6]$, $M'[HSn(OR)_6]_2$, $Sn(OR)_2$, $Sn(OR)_4$, SnR'_2, SnR'_4, R'_2SnO, $R_2Sn(OR)OM$, $R_2Sn(OR)_2$, R'_2SnCl_2 или $R_2Sn(OA)_2$, где M — щел. металл, M′ — Ca, Sr или Mg, R — алкил с 1—8 атомами C, R′ — алкил с 1—8 атомами C или арил бензольного ряда с 6—9 атомами C, а A — ацил с 2—18 атомами C. Я. Кантор

9835 П. **Титаноорганические соединения в качестве катализаторов образования полиэфиров. Колдуэлл** (Organo-metallic titanium catalysts for the preparation of polyesters. Caldwell John R.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2720502, 11.10.55

Полиэфиры получают по пат. США 2720507 (РЖХим, 1958, 9834) в присутствии катализаторов ф-л $MH[Ti(OR)_6]$, $M_2[Ti(OR)_6]$, $M^1[HTi(OR)_6]_2$ и $M^1[Ti(OR)_6]$, где M — атом щел. металла, M^1 — атом щел.-зем. металла (Ca, Sr или Mg) и R — алкил с 1—6 атомами C. Ю. Голынец

9836 П. **Магнийорганические соединения в качестве катализаторов образования полиэфиров. Уэлман** (Organo-magnesium halide catalysts for the preparation of polyesters. Wellman John W.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2720503, 11.10.55

Полиэфиры получают по пат. США 2720507 (РЖХим, 1958, 9834) в присутствии катализатора ф-лы RMgX, где R — арил с 6—9 атомами C или алкил с 1—6 атомами C и X — атом галогена. Ю. Голынец

9837 П. **Цирконийорганические соединения в качестве катализаторов образования полиэфиров. Колдуэлл, Уэлман** (Organo-metallic zirconium catalysts for the preparation of polyesters. Caldwell John R., Wellman John W.), [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2720504, 11.10.55

Полиэфиры получают по пат. США 2720507 (РЖХим, 1958, 9834) в присутствии катализаторов ф-л $MH[Zr(OR)_6]$, $M_2[Zr(OR)_6]$, $M^1[HZr(OR)_6]_2$ и $M^1[Zr(OR)_6]$, где M — атом щел. металла, M — атом щел.-зем. металла (Ca, Sr или Mg) и R — алкил с 1—6 атомами C. Ю. Голынец

9838 П. **Свинецорганические соединения в качестве катализаторов образования полиэфиров. Колдуэлл, Уэлман** (Tetra-alkyl lead catalysts for the preparation of polyesters. Caldwell John R., Wellman John W.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2720505, 11.10.55

Полиэфиры получают по пат. США 2720507 (РЖХим, 1958, 9834) в присутствии катализаторов ф-лы PbR_4, где R — алкил, содержащий 1—6 атомов C. Ю. Голынец

9839 П. **Алюминийорганические соединения в качестве катализаторов образования полиэфиров. Колдуэлл, Рейнолдс** (Organo-metallic aluminum catalysts for the preparation of polyesters. Caldwell John R., Reynolds Delbert D.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2720506, 11.10.55

Полиэфиры получают по пат. США 2720507 (РЖХим, 1958, 9834) в присутствии катализаторов ф-лы $M[Al(OR)_4]$, где M — атом щел. металла и R — алкил с 1—6 атомами C. Ю. Голынец

9840 П. **Сложные полиэфиры оксипропилированных гликолей. Де-Гроте** (Polyesters of oxypropylated glycols. De Groote Melvin). Пат. США 2723283, 2723284, 8.11.55

Патентуются гидрофильные синтетич. продукты следующих ф-л $(HOOC)_p—R—C(O)(OC_3H_6)_n—OCH_2—CH(CH_2CH_3)—CH(CH_2CH_2CH_3)—O(C_3H_6O)_m—CO—R(COOH)_p$ (пат. 2723283) и $(HOOC)_p—R—C(O)—(OC_3H_6)_n—O—C(CH_3)_2—CH_2—CH(CH_3)—O(C_3H_6O)_m—CO—R(COOH)_p$ (пат. 2723284) (m и n — 0 и целое число, причем $m + n = 15—80$; p — целое число ⩽ 2; R — остаток ациклич. или изоциклич. поликарбоновой к-ты с ⩽ 8 атомами C, содержащей C, H и O и соответствующей ф-ле $(HOOC)R(COOH)_p$); исходный диол до этерификации не растворяется в воде и растворяется в керосине. В. Уфимцев

9841 П. **Модифицирование полиэфирных смол. Вогел, Бейдер** (Modification of polyester bodies. Vogel Henry A., Bader Alfred R.) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. США 2730517, 10.01.56

Модифицированные алкидные смолы получают на-

греванием при 70—160° алкидных смол, имеющих свободные OH-группы с избытком эфира β-кетокарбоновой (ацетоуксусной) к-ты и одноатомного спирта с 1—4 атомами С. Напр., 1053 г рафинированного льняного масла, 210 г глицерина и 0,4 г PbO нагревают в течение 30 мин. при ~230°; по завершении алкоголиза (полная растворимость пробы в CH_3OH) прибавляют 893 г фталевого ангидрида, 260 г глицерина и ксилол и нагревают еще 4 часа при 227° с одновременным пропусканием инертного газа для удаления выделяющейся воды. 1000 г 57,6%-ного р-ра полученной смолы в сольвент-нафте (имеющего кислотное число 10,5 и вязкость М по Гарднеру-Холдту) смешивают с 500 *мл* метилового эфира ацетоуксусной к-ты и нагревают 18 час. на паровой бане, после чего отгоняют все летучие под вакуумом и горячую смолу вновь растворяют в 500 г сольвент-нафты. Полученный р-р содержит 50,4% твердых в-в, имеет вязкость по Гарднеру-Холдту от U до V и может быть использован в качестве связующего и для покрытий.

Я. Кантор

9842 П. Получение смол, подобных алкидам. Герлих, Кшикалла, Меркель (Production of resinous products similar to alkyd resins. Gerlich Hans, Krzikalla Hans, Merkel Karl). Канадск. пат. 514723, 19.07.55

Вещества, подобные алкидам, получают при нагревании до кипения смеси продукта присоединения канифоли к ненасыщ. алифатич. одноосновной (напр., к акриловой) к-те со сложными эфирами жирных к-т и многоатомных спиртов, напр., с льняным маслом или продуктом переэтерификации льняного масла и пентаэритрита.

Ю. Васильев

9843 П. Растворимые в щелочи смолы и содержащие их композиции. Гринли (Alkali soluble resins and compositions containing same. Greenlee Sylvan O.) [S. C. Johnson & Son, Inc.]. Канадск. пат. 513735, 14.06.55

Растворимая в щелочи смола отличается тем, что она представляет собой феноксимонокарбоновую к-ту, в которой алифатич. радикалы с цепью, содержащей 2—10 атомов С, чередуются с диоксиарильными группами и связаны с ними простой эфирной связью. Полимер содержит 2—4 диоксиарильные группы и оканчивается ими, причем одна из концевых групп этерифицирована алифатич. к-той, радикал которой содержит 1—8 атомов С. Смола представляет собой продукт р-ции 2-атомных фенолов (*n,n'*-алкилен- или *n,n'*-алкилидендифенолов) с бифункциональными соединениями, имеющими 2—10 атомов С, напр., с алифатич. эпоксигалогенпроизводными, дигалогенпроизводными, диэпоксидами и их простыми эфирами, а также с монокарбоновыми эпокси- и галогензамещ. к-тами. Смола имеет кислотное число 40—130 и фенольно-гидроксильное число 45—120.

С. Сосин

9844 П. Полиэфиры. Флойд (Polyesters. Floyd Don E.). [General Mills, Inc.]. Канад. пат. 513720, 14.06.55

Патентуются полиэфиры двух- и многоатомных спиртов, ацильный остаток которых имеет ф-лу —OC(=O)C(R)C(=O)O—, где R насыщ. или ненасыщ. алифатич. радикал с 6—16 атомами С, в частности, радикал жирных к-т ненасыщ. жиров, связанный с α-углеродным атомом к-ты.

С. Сосин

9845 П. Продукты реакции триэфира циануровой кислоты с многоатомным спиртом и способы их получения. Кропа (Reaction products of a cyanuric triester and a polyhydric alcohol and methods of preparing the same. Kropa Edward L.) [American Cyanamid Co.]. Канадск. пат. 511521, 5.04.55

Полимеры получают при частичной переэтерификации триэфира циануровой к-ты и олефинового алифатич. одноатомного спирта с 3—10 атомами С, многоатомным спиртом, содержащим первичные и вторичные OH-группы, которые являются единственными реакционноспособными заместителями. Триэфир берут в кол-ве > 1 моля на 1 моль многоатомного спирта. Напр., смесь 150 ч. триэтиленгликоля и 5 ч. металлич. Na нагревают до растворения Na, прибавляют при перемешивании 500 ч. триаллилцианурата и нагревают смесь при 80° в вакууме, до отгонки 116 ч. аллилового спирта.

С. Сосин

9846 П. Смола из фуракролеина, фурфурола и формальдегида и способ ее получения (Synthetic resin and method of making same from furacrolein, furfural and formaldehyde) [Electro-Chemical Engineering & Mfg. Co.]. Англ. пат. 734989, 10.08.55

Смолу, применяемую для пропитки ткани, бумаги, асбеста, стеклянной ткани, древесины, а также для получения пластмасс и водостойких клеев, получают конденсацией фуракролеина (или неочищ. продукта р-ции фурфурола и ацетальдегида), фурфурола и формальдегида при мол. соотношении фуракролеина к фурфуролу 1—10 : 1 и мол. соотношении указанной смеси фуракролеина и фурфурола к формальдегиду 0,5—1,6 : 1. Р-цию проводят в кислой водн. среде. Процесс катализируется кислыми (HCl, H_3PO_4, $FeCl_3$, $SnCl_4$, *n*-толуолсульфокислота) и щел. (CaO, $Ca(OH)_2$, MgO, NaOH, KOH, NH_4OH, диэтилен- или дипропилентриамин и этилендиамин) катализаторами. Эти в-ва, являющиеся одновременно и отвердителями, вводят в виде р-ров или дисперсий в спирте, CCl_4, ацетоне или тетрагидрофуране. В смолу можно вводить пластификаторы — поливинилформаль, полиизобутилметакрилат, трикрезилфосфат, глицерин, гликоль или хлорированный дифенил. В качестве наполнителей используют молотый кокс, кварц, асбест, CaO, MgO, слюду, бумажную массу, древесную муку, или порошки Fe, Cu, Pb, Al и нержавеющей стали. Для увеличения стойкости к воде и к к-там вводят цемент. Небольшие добавки смолы к термопластичным материалам, напр., к поливинилформалю или продукту, полученному из эпихлоргидрина и *бис*-фенола, повышают их твердость и т-ру плавления.

А. Дабагова

9847 П. Производство прессматериалов, наполненных целлюлозой. Нестлер (Manufacture of moulding materials containing cellulosis particles. Nestler A.). Англ. пат. 739051, 26.12.55

Водную термореактивную синтетич. смолу (фенол-, крезол- или мочевиноформальдегидную), полученную в щел. среде и содержащую ≥5% воды, нагревают до кипения и смешивают в горячем состоянии с целлюлозным наполнителем (опилками или мукой из древесины и шелухи арахиса). Последний содержит 5—12% влаги и проходит через сито 64 меш. Напр., измельченные волокна древесины, содержащие 5—12% влаги, смешивают с пигментом, добавляют смолу, перемешивают несколько минут и выгружают в плоский контейнер, где масса затвердевает. Далее массу прессуют в формах при давл. 50 *кГ/см*^{2} и 150—170° с подпрессовкой. Если смола и наполнитель содержат повышенное кол-во влаги, ее удаляют за 24 час. до прессования. Кол-во наполнителя в композиции может достигать 85%.

Б. Киселев

9848 П. Получение термореактивных смол. Найлс (Process of producing thermosetting resins. Niles George E.) [Monsanto Chemical Co.]. Канадск. пат. 519752, 20.12.55

Термореактивные смолы изготавливают из метилолмочевины и алифатич. аминокислот, содержащих 2—6 атомов С, их водорастворимых солей или продуктов их присоединения к CH_2O. Метилолмочевину получают при нагревании в водн. или водн.-щел. р-рах 1 моля мочевины и 2—4 молей CH_2O (или в-в

его выделяющих); к полученному р-ру добавляют 0,05—0,5 моля аминокислот (глицина, аминоянтарной к-ты или продукта присоединения глицина к CH_2O), реакционную смесь концентрируют, без заметного изменения степени поликонденсации метилолмочевины, до содержания сухого остатка 55—56%, подкисляют до кислой р-ции и проводят конденсацию до тех пор, пока р-р, содержащий 60% твердой смолы, приобретет вязкость $\sim$5—10 *пуаз*. Смесь затем подщелачивают до щел. р-ции водорастворимым основанием для предотвращения дальнейшего увеличения вязкости р-ра.

А. Дабагова

9849 П. **Способ получения продуктов взаимодействия мочевины с альдегидом. Сунь Цзэн-жу** (Urea-aldehyde reaction products and process of preparing same. Suen Tzeng Jiueq) [American Cyanamid Co.]. Канадск. пат. 519137, 6.12.55

Для изготовления клея 1 моль мочевины и 2,2—2,8 моля HCHO (в виде водн. р-ра) нагревают в щел. среде при т-ре от 70° до т-ры кипения р-ра в течение $\sim$30 мин., доводят pH до 1—4, снижают т-ру до 40—55°, нейтрализуют реакционную смесь и высушивают при т-ре $< 250°$.

И. Шалавина

9850 П. **Модифицированные мочевиноформальдегидные смолы и способ их получения. Сунь Цзэн-жу, Шиллер** (Modified urea-formaldehyde resins and processes of preparing the same. Suen Tzeng Jiueq, Schiller Arthur M.) [American Cyanamid Co.]. Канадск. пат. 519375, 13.12.55

Водорастворимые мочевиноформальдегидные смолы, модифицированные аминопиридином, получают нагреванием $CO(NH_2)_2$, HCOH и аминопиридина в щел. среде при т-ре от $\sim$ 20° до т-ры кипения реакционной смеси с последующим завершением р-ции при указанной т-ре в щел. среде при мол. соотношении компонентов соответственно от 1 : 1,5 : 0,2 до 1 : 3 : 0,3 или в кислой среде при мол. соотношениях от 1 : 2 : 0,05 до 1 : 2,3 : 0,1. В примере указана смола, характеризующаяся мол. соотношением $CO(NH_2)_2$, HCOH и аминопиридина от 0,02 : 1 : 1,5 до 0,3 : 1 : 3 соответственно.

А. Дабагова

9851 П. **Отверждение на холоду жидких смол** (Cold setting of liquid tar products) [Spumalit-Anstalt]. Англ. пат. 734440, 3.08.55

В смесь битума, асфальта, пека или других подобных смол вводят 5—90 вес.% отверждаемой мочевиноальдегидной смолы, добавляют кислый катализатор (спирт. или водн. р-р неорганич. или органич. к-т и кислых солей), формуют массу и оставляют ее при $\sim$20° до отвердевания. Вводя в смесь измельченный $CaCO_3$ (перед введением катализатора), получают пористый материал, пригодный для изоляции холодильников. В массу можно также добавлять древесную муку.

Ю. Васильев

9852 П. **Полиэфиры, модифицированные диизоцианатом** (Diisocyanate-modified polyesters) [Wingfoot Corp.]. Австрал. пат. 166931, 1.03.56

Патентуется эластичный продукт р-ции следующих компонентов: 1. Полиэфира, полученного из дифункциональных реагентов, в числе которых находятся по крайней мере одна дикарбоновая к-та, содержащая ⩾3 атомов С и по крайней мере один гликоль. Этот полимер должен иметь гидроксильное число 30—140 и кислотное число 0—12. 2. Дифункционального компонента — диамина, аминоспирта, дикарбоновой к-ты, аминокислоты, оксикислоты, мочевины, гуанидина или тиомочевины, содержащих первичные NH_2-группы. Этот компонент должен иметь по крайней мере одну реакционноспособную NH_2- или COOH-группу, причем суммарное кол-во этих групп должно соответствовать 0,06—0,24 *экв* на 1 моль полиэфира. 3. Толуилендиизоцианата, взятого в кол-ве 0,85—0,99 молей на 1 моль полиэфира и дополнительно в эквивалентном кол-ве по отношению к дифункциональному компоненту.

Ю. Васильев

9853 П. **Стабильные полисульфоновые смолы, содержащие сложные эфиры тетратиофосфорной и тритиофосфористой кислоты. Уиклац, Хау** (Stable unsaturated organic-sulfur dioxide resins containing an ester of tetrathiophosphoric and trithiophosphorous acid and method of preparing the same. Wicklatz John E., Howe Francis John) [Phillips Petroleum Co.]. Пат. США 2735832, 21.02.56

Термостабильная композиция состоит из гетерополимера органич. ненасыщ. соединения (напр., 1-бутилена) и SO_2 и содержит в качестве термостабилизатора сложный эфир тетратиофосфорной и (или) тритиофосфористой к-т ф-лы: $(RS)_3P{=}S$ и $(RS)_3P$, где R — алкил, имеющий 1—16 атомов C, арил или замещ. арил с 6—16 атомами C, циклоалкил или замещ. циклоалкил не более чем с 16 атомами C (напр., *трет*-бутиловый эфир). Стабилизатор можно добавлять к сухой смоле или к латексу в кол-ве 0,05—10% от веса сухой смолы. Напр., смесь (в вес. ч.) 57,7 бутилена (содержащего 63,2 мол.% 1-бутилена и остальное — углеводороды C_3 и C_4), 88,3 SO_2, 180 воды, 0,5 NH_4NO_3 и 0,6 диспергатора «Мапрофикс ММ» (лаурилсульфат Na, в виде 60%-ной пасты) полимеризуют 7 час. при 38° в автоклаве из нержавеющей стали, после чего, открыв реактор, выпускают избыток SO_2. Латекс коагулируют CH_3OH, смолу отделяют фильтрацией и сушат 16 час. при 54—66°. Выход полимера 95%. Стабилизатор, растворенный в бзл., вводят в сухую смолу. Потеря в весе после 3 час. нагревания при 163° составила для нестабилизированного образца 25,2% и для стабилизированного (2% $(C_4H_9S)_3P{=}S$) 3,2%. Ю. В.

9854 П. **Коагуляция латексов смол из ненасыщенных органических соединений и двуокиси серы и получение коагулята в виде мелких гранул** (Coagulation of unsaturated organic compound sulphur dioxide resin latices to produce a coagulum in crumg or granular form) [Phillips Petroleum Co.]. Англ. пат. 733074, 6.07.55

Ненасыщенное органич. соединение сополимеризуют с SO_2 в эмульсии и коагулируют латекс водорастворимыми солями поливалентных металлов II, IIIб или IVб группы периодической системы, напр. солями Al, Ca, Mg, Pb, Sr, Ba, которые добавляют или в твердом состоянии или в виде р-ра. Коагуляцию ведут при т-ре на 8—26° ниже миним. т-ры формования твердой смолы, но выше т-ры, при которой образуется нефильтрующийся мелкий порошок.

А. Дабагова

9855 П. **Отливка пленки.** (Film casting) [Kodak (A/asia) Pty. Ltd]. Австрал. пат. 166553, 2.02.56

Быстро высыхающая композиция для отливки пленок, которая позволяет производить полив в течение времени ⩽5 мин. и образует пленку, содержащую ⩽ 3,2% р-рителя, состоит из ацетопропионата целлюлозы с содержанием 29—31% ацетильных и 13—15% пропионильных групп или из ацетобутирата целлюлозы с содержанием 30—32% ацетильных и 12—14% бутирильных групп. Р-рителем служит смесь (в вес.%): CH_2Cl_2 80—90, *н*-бутиловый спирт 5—15 и CH_3OH 3—10. Суммарное содержание спиртов в смеси 10—20%.

Ю. Васильев

9856 П. **Способ получения сшитых полимеров. Морган** (Cross-linked polymeric materials and method of making same. Morgan Paul W.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 513695, 14.06.55

Способ превращения ацетата-хлорацетата оксиэтилцеллюлозы в нерастворимое состояние состоит в том, что последнюю нагревают до 100° с солями или эфирами дитиокарбаминовой к-ты, тиурамсульфидами, триазолинами и триазолами, причем эти в-ва и их

производные не должны содержать радикалов более чем с 8 атомами С. С. Сосин

9857 П. Стабилизаторы и пластификаторы для полихлоруглеводородов. Хантер (安定且可塑生塩化炭化水素高重合體組成物. メルビン, ジエスパーハンター) [ダウヽコーニング, コーポレーション, Dow Corning Corporation]. Японск. пат. 7441, 15.10.55

Стабилизатор и пластификатор для полихлоруглеводородов имеет ф-лу $R[OSi(C_6H_5)(CH_3)]_n OR$, где R — *трет*-бутил или *трет*-амил- а *n* имеет значения от 1 до 5. Напр., 477,5 *г* фенилметилдихлорсилана растворяют в 1 *л* толуола, при перемешивании и охлаждении добавляют смесь 435 *г* пиридина и 407 *г* *трет*-бутилового спирта, выдерживают при $\sim 20°$, фильтруют, фильтрат промывают водой и перегоняют. Получают 300 *г* фенилметил-ди-*трет*-бутоксисилана с т. кип. 150°/0,5 *мм*, который используют для пластификации поливинилхлорида, поливинилиденхлорида, полихлоропрена и хлорсодержащих каучуков. В. Иоффе

9858 П. Способ получения пластификаторов для поливинилхлорида. Фудзии, Симомура, Такэмото (鹽化ビニル系合成樹脂の可塑化法. 藤井了堅, 下村國夫, 竹本恒次) [協和醱酵工業株式會社, Кёва хакко когё кабусики кайся]. Японск. пат. 7442, 15.10.55

Пластификаторы для поливинилхлорида получают при взаимодействии 1 моля алифатич. спирта (с 3—5 атомами С) с 1 молем $POCl_3$ при т-ре от 0 до 40°. После удаления HCl, полученный моноэфир обрабатывают в среде ксилола при 20—40° 2 молями крезолята или ксиленолята Na. Синтезированы бутил- и амилдикрезилфосфат, бутилдиксиленилфосфат и амилдиксиленилфосфат. Приведены физ. свойства полученных пластификаторов, которые по морозостойкости, электрич. и механич. свойствам превосходят трикрезилфосфат. В. Иоффе

9859 П. Композиции на основе винилароматических смол, содержащие цветостабилизаторы. Табс, Нагл, Вудленд (Vinyl aromatic resin compositions containing a plurality of light stabilizing agents. Tubbs Bernard H., Nagle Floyd B., Woodland Paul C.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2732366, 24.01.56

Полимеры на основе моновинилароматич. соединений (стирола, винилтолуола, винилксилола, замещ. в ядре этилвинилбензола, этилвинилтолуола, изопропилвинилбензола) или сополимеры 60—85% моновинилароматич. соединения, и 15—40% алкенилароматич. соединения, имеющего один изопропенильный радикал, связанный с атомом С ароматич. ядра (α-метилстирола, *n*-метил-α-метилстирола), содержат в качестве стабилизатора 0,04—2 вес.% (лучше 0,05—1 вес.%) эфира салициловой к-ты и 0,04—2 вес.% (лучше 0,05—1 вес.%) алканоламина. В качестве стабилизаторов используют дисалицилаты, этилен- и пропиленгликоля и эфиры салициловой к-ты ф-лы $C_6H_4(OH)COOR$, где R — алкил, имеющий 1—8 атомов С (напр., CH_3), а также алканоламины ф-лы $R^1R^2NC_nH_{2n}$ OH, где *n* — 2 или 3, R^1 и R^2 — H, алкил, имеющий 1—4 атома С, или R^1 и R^2 вместе образуют 2-валентный радикал ф-лы $—CH_2CH_2OCH_2CH_2—$. Напр., для стабилизации используют диизопропаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин, N-(2-оксиэтил)-диизопропаноламин, 2-(морфолино)этанол, N-диметилэтаноламин или их смесь. Лучше применять алканоламины, имеющие т. кип. $> 200°$. Стабилизаторы вводят в мономер перед полимеризацией; их также добавляют к гранулам полимера или вводят в расплавленный полимер. В состав композиции можно также вводить пластификаторы, пигменты, красители и смазки. Б. Киселев

9860 П. Полимеры акрилонитрила, стабилизированные карбаматами и тионокарбаматами. Стантон, Элерс (Acrylonitrile polymers stabilizer with certain carbamates and thionocarbamates. Stanton George W., Ehlers Forrest A.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2735833, 21.02.56

Композиция содержит: а) полимер, имеющий в своем составе $\geqslant 60$ вес.% связанного акрилонитрила и соответствующее кол-во другого ненасыщ. моноолефинового соединения; б) стабилизатор — 2—20% (или 5—15%) от веса полимера соединения ф-лы (X)(X)NC(YZ)=Y, где X—H, CH_3, C_2H_5, 2-оксиэтил, пропил или изопропил с числом атомов С от 1 до 4, один Y—S, другой Y—O или S и Z — алкил, содержащий 1—4 атома С. Общее число атомов С в стабилизаторе не должно превышать 7. Напр., эмульсионный сополимер 80% акрилонитрила и 20% изобутилена коагулируют при добавлении р-ра $MgCl_2$, промывают и высушивают. К 15%-ному р-ру сополимера в ацетоне добавляют 15% стабилизатора от веса сополимера, отливают пленку на стеклянной пластинке и высушивают 1 час при 70°. В качестве стабилизаторов применяют: метил-N-метил-, метил-N-пропил-, этил-N-метил-, этил-N,N-диметил-, этил-N-этил-, изопропил-N-метилтионокарбаматы, метил-N-изопропилдитиокарбамат, метил-N-этилтиолкарбамат и подобные в-ва. Ю. Васильев

9861 П. Формующиеся композиции из синтетических смол (Synthetic resin moulding composition) [American Viscose Corp.]. Англ. пат. 732257, 22.06.55

Формующаяся композиция состоит из 5—60 вес.% термореактивной смолы и содержит $\geqslant 5$ вес.% наполнителя — хлопкового волокна, покрытого пленкой эфиров целлюлозы (ацетатом, пропионатом, бутиратом, ацетобутиратом, ацетопропионатом или нитроцеллюлозой). Наполнитель, содержащий 45—55% хлопка, получают пропиткой р-ром эфира целлюлозы хлопчатобумажной ваты, ткани, бумажного ватина, марли и т. п. материалов. Пропитанный материал сушат и измельчают до дисперсности линтера. Смолу получают конденсацией фенолов, мочевины или меламина с кетонами или альдегидами (формальдегидом, параформом, фурфуролом или акролеином). Смолы могут содержать щел. катализаторы, смазки, пластификаторы, красители и пигменты. Напр., абразивная композиция содержит 5—15% смолы, 5—50% наполнителя и 35—70% абразива. Композиция может содержать также 10—50% смолы, 45% описанного наполнителя и до 45% другого наполнителя. А. Дабагова

9862 П. Способ производства пластмасс из тканей, пропитанных акриловыми смолами. Хаяси (布を介入せるアクリル樹脂製品の製造方法. 林正文), Японск. пат. 2991, 29.05.54

Материал, имеющий рыхлую структуру (напр., хлопчатобумажную ткань), пропитывают в р-ре акриловых смол; в форму укладывают акрилатный пресс-порошок, в середину помещают обработанную ткань, засыпают сверху порошком и прессуют при нагревании. Способ применяют для произ-ва мелкой галантереи. В. Гужавин

9863 П. Формы для полимеризации ненасыщенных органических соединений (Casting cells for the polymerization of unsaturated organic compounds) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 708076, 28.04.54

Приспособление для изготовления плоских листов термопластичного материала из органич. соединений, содержащих группу $CH_2{=}C<$ (напр., из эфиров α-замещ. акриловых к-т или стирола), состоит из плоской передней части (стенки формы) с гладкой поверхностью для заливки, изготовленной из полированного

материала, напр. нержавеющей стали или металла, покрытого пленкой органич. полимера, другого металла или стеклом и поддерживающей части (опоры). Последняя имеет более жесткую конструкцию и соединяется с передней частью болтами, позволяющими производить очень точную установку ее по отношению к поддерживающей части. Регулирующий болт крепится к стенке формы гайкой и ввинчен во втулку, в свою очередь входящую резьбой на своей наружной поверхности, имеющей другой шаг, в муфту в опоре, укрепленную гайкой. Поворотом втулки на значительный угол достигается лишь небольшое взаимное перемещение формы и опоры. Вся установка помещается в термостат, но предпочтительно тепловое воздействие на полимеризуемое в-во с помощью рубашки с циркулирующей нагревающей или охлаждающей средой. Ю. Васильев

9864 П. Ткань, покрытая пластическим материалом, проницаемая для воздуха. Шрамм (Air permeable, resin-coated fabric and process of making the same. Schramm August F., Jr). Пат. США 2735786, 21.02.56

Способ изготовления ткани, покрытой пластиком, задерживающей воду, но проницаемой для воздуха, состоит в том, что на материал наносят эмульсию (размер частиц 0,05—1 μ) твердой не растворимой в воде смолы, напр. поливинилхлорида (I), в кол-ве, недостаточном для пропитывания ткани и меньшем, чем требуется для образования по высыхании сплошной непроницаемой пленки. На покрытую эмульсией влажную поверхность наносят крупные (проходящие через сито № 20) частицы твердой нерастворимой термопластичной смолы, совмещающейся со смолой, находящейся в эмульсии. Эмульсия и твердая смола содержат также пластификаторы (фталаты или адипинаты). После нанесения крупных частиц напылением их избыток удаляют, нагревают материал для испарения воды и размягчения полимера и прессуют. Напр., на хлопчатобумажную ткань наносят распылением слой 40%-ной эмульсии I, содержащей 35 ч. диоктилфталата на 100 ч. I. Далее ткань покрывают содержащим тот же пластификатор в виде частиц, 90% которых проходит через сито № 20. Избыток полимера удаляют, постукивая по противоположной стороне ткани, обращенной покрытой стороной вниз, пропускают ткань между электронагревателями, равномерно поднимая т-ру для испарения воды и размягчения пластика. Нагретый материал обдувают для завершения сушки и прокатывают между каландрами. Ю. Васильев

9865 П. Поверхностное покрытие и способ его получения. Паттерсон, Тернор (Surface finishings and process of preparing the same. Patterson Donald G., Turner William F.) [American Cyanamid Co.]. Канадск. пат. 519626, 20.12.55

Способ получения прозрачной светлой поверхностной отделки листового материала состоит в том, что на поверхность полированной стальной плиты пресса наносят покрытие из термореактивной ненасыщ. полиэфирной смолы с перекисным инициатором в кол-ве 0,48—0,54 *г/см²*. На покрытие накладывают слой бумаги из 90% вискозных или ацетатных и 10% стеклянных волокон толщиной 0,1 *мм* и плиту с покрытием и бумагой нагревают для неполной полимеризации смолы. Одновременно на отделываемую поверхность (фанера или шпон) наносят в кол-ве 0,12 *г/см²* полиэфирную смолу с перекисным инициатором, нагревают заготовку для неполной полимеризации смолы и прессуют ее плитой с покрытием при 105° и давл. 7—14 *кГ/см²*. Полиэфирная смола представляет собой сополимер диаллилфталата и продукта р-ции многоатомного спирта и дикарбоновых к-т. Показатель преломления смолы и шелковых волокон близки между собой. Б. Киселев

9866 П. Процесс осаждения (Sedimentation process) [The Dow Chemical Co.]. Австрал. пат. 200883, 8.03.56

Для концентрирования и отделения тонко диспергированного твердого в-ва из водн. суспензии последнюю смешивают с полиакриламидом, в котором 0,8—10% амидных групп гидролизовано до COOH-групп и который имеет вязкость ⩾ 4 *спуаз* в 0,5%-ном р-ре. Кол-во р-ра полиакриламида достаточно для седиментации взвешенных твердых частиц. О. Сладкова

9867 П. Смеситель для смешения распылением. Картледж (Spray mixer. Cartledge William J.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2730433, 10.01.56

Смеситель для компонентов, используемых при получении пенопластов на основе диизоцианатов и соединений, содержащих подвижные атомы H, имеет цилиндрич. корпус, внутри которого вертикально концентрически расположены цилиндры; между стенками цилиндров образуются камеры. В камеру между корпусом и первым цилиндром подают смолу, нагретую (для снижения вязкости) до 80°. В камеру между стенками первого и второго цилиндров подают водн. р-р катализатора в соотношении, обеспечивающем получение материала нужной рецептуры. Для смешения распылением в центральный цилиндр подают воздух с давл. 8,4 *кГ/см²*, который выходит через расширяющееся конич. отверстие. Смола под давлением выходит через кольцевую щель в виде конич. струи (вершиной вперед). Р-р катализатора также выходит через кольцевую щель, расположенную ближе к центру, в виде конич. струи, расширяющейся в направлении от сопла. Струи смолы и катализатора пересекаются, энергично перемешиваются током воздуха, отбрасываются на стенку защитного кожуха, и во вспененном состоянии стекают по стенке в форму. Размеры кольцевых щелей могут регулироваться перемещением цилиндров. К описанию приложены чертежи смесителя. Б. Киселев

9868 П. Получение микропористого материала (Manufacture of microporous material) [Accumulatorenfabrik A.-G.]. Англ. пат. 732838, 29.06.55

Смесь, содержащую пластик (поливинилхлорид), летучий агент набухания (трихлорэтилен или бзл.) и не набухающий гранулированный материал (древесную муку, лигнин или каолин), формуют в виде пластин и после набухания полимера испаряют агент набухания. А. Дабагова

9869 П. Получение микропористых материалов (Manufacture of microporous materials) [Pritchett & Gold, Co., Ltd]. Англ. пат. 727679, 6.04.55

Термопластичные полимеры (каучук или поливиниловые смолы), наполняют мелким порошком в-ва, которое может быть легко удалено, вводят р-ритель (напр., изофорон), который полностью или частично растворяет термопластичный материал, но не действует на наполнитель, высушивают массу и подвергают ее механич. обработке так, чтобы тонкая оболочка из полимера вокруг частиц разрушилась и частицы пришли бы в соприкосновение друг с другом. Затем наполнитель удаляют из материала. Напр., получают смесь из NaCl, поливинилхлорида (или сополимера винил- и винилиденхлорида или же сополимера бутадиена и акрилонитрила) и метилциклогексанона (или дибутилфталата) в виде листа толщиной ∼ 2 *мм*. Лист каландрируют до толщины 0,5 *мм*, р-ритель удаляют, лист вновь каландрируют до толщины ∼ 0,26 *мм*, вымывают NaCl водой и сушат. А. Дабагова

9870 П. Получение ионообменных смол (Production of ion-exchange resins) [Permutit Co., Ltd]. Англ. пат. 728508, 20.04.55

Частицы пространственного сополимера, обладающего (или не обладающего) ионообменными свойствами, получают суспензионной полимеризацией или измельчением крупных кусков. Частицы пропитывают жидкой мономерной смесью двух соединений, имеющих соответственно 1 и 2 двойных связи и полимеризуют мономер внутри частиц; причем при этом смола приобретает или улучшает ионообменные свойства. Жидкая смесь может содержать разбавитель, удаляемый после пропитки. Полимеризацию можно производить в суспензии. Сополимер стирола и дивинилбензола хлорметилируют, пропитывают смесью стирола и дивинилбензола, содержащей перекись бензоила, и нагревают в воде для полимеризации. Продукт подвергают набуханию в дихлорэтилене, аминируют триэтиламином и нагреванием с H_2SO_4 вводят сульфогруппы. При такой обработке происходит также увеличение числа поперечных сшивок за счет двойных связей пропитывающей жидкости. Ю. Васильев

9871 П. Ионообменные смолы. Накамура (イオン交換性樹脂の製法. 中村儀郎), Японск. пат. 6596, 15.10.54

Катионообменные смолы сульфокислотного типа получают конденсацией бензилхлорида в присутствии $AlCl_3$. К 10 *г* нерастворимого и неплавкого продукта конденсации добавляют по каплям при $\sim 20°$ 60 *мл* дымящей H_2SO_4 (содержание SO_3 — 30%), выдерживают в течение 6 час. при 60°, охлаждают, выливают в воду, отфильтровывают, промывают и сушат при 20°. Получают 20 *г* смолы с теплостойкостью 150° и ионообменной способностью 136 *мг/г* (для ионов К). Для получения анионообменных смол аминного типа 20 *г* бензиловой смолы нитруют конц. HNO_3 в течение 30 мин. при 50—60° и полученное нитросоединение (30,5 *г*) восстанавливают Sn до аминопроизводных; обменная способность смолы составляет 319 *мг/г* для 1%-ной H_2SO_4. В. Иоффе

9872 П. Ионообменная диафрагма (Ion exchange diaphragm) [The Chloride Electrical Storage Co. Ltd]. Австрал. пат. 201124, 29.03.56

Способ получения ионообменной диафрагмы состоит в том, что в термопластичный полимер вводят мелкие гранулы ионообменной смолы с помощью р-рителя, который желатинирует полимер. Из полученной тестообразной массы формуют диафрагму выдавливанием или прессованием и удаляют р-ритель. С. Сосин

9873 П. Процесс получения гранулированных анионообменных смол. Лундберг (Processes of making beaded anion exchange resins. Lundberg Lennart A.) [American Cyanamid Co.]. Канадск. пат. 519374, 13.12.55

Водный р-р частично конденсированной и способной переходить в гель смолы диспергируют в инертной не растворяющей воду органич. жидкости с т. кип. $\geqslant 70°$, плотность которой равна плотности водн. р-ра смолы. Перемешивание проводят в присутствии неионных поверхностноактивных в-в, являющихся производными окиси этилена. Дисперсию выдерживают при повышенной т-ре до образования геля. Воду из дисперсии можно удалять в виде азеотропа до отверждения смолы. В качестве смол используют продукты конденсации эпихлоргидрина и полиалкиленполиамина, или меламина, гуанидина и формальдегида. А. Дабагова

9874 П. Легкие слоистые конструкционные элементы (Light weight laminated building unit) [Lockheed Aircraft Corp.]. Англ. пат. 723621, 9.02.55

Клей для соединения слоистых пустотелых конструкционных элементов состоит из смеси алкидной смолы и диизоцианата (*м*-толуилендиизоцианата), образующих при р-ции пластичный пенистый слой. Алкидную смолу получают из смеси многоатомных спиртов и многоосновных к-т, имеющей отношение ОН- и СООН-групп от 3 : 1 до 4 : 5, напр. из смеси глицерина, адипиновой к-ты и фталевого ангидрида, глицерина, 1,4-бутиленгликоля и адипиновой к-ты, триметилолпропана и фталевого ангидрида; глицерина, фталевого ангидрида и олеиновой к-ты или глицерина, адипиновой к-ты, касторового масла и малеинового ангидрида. Смола может содержать воду в кол-ве 0,1—2,5%. В состав клея можно вводить термопластичные полимеры — этил- или бензилцеллюлозу, каучук, хлоркаучук, поливинилхлорид, поливинилацетат, полистирол, полидихлорстирол и поливинилбутираль. Б. К.

9875 П. Электрические катушки с изоляцией из слюды и синтетических смол. Берберик, Филофский (Electrical coils insulated with mica and synthetic resins. Berberich Leo J., Philofsky Harold M.) [Westinghouse Electric Corp.]. Канад. пат. 520135, 27.12.55

Многослойную обмотку электрич. катушек покрывают листовой изоляцией, состоящей из листовой подкладки и слюдяных чешуек, связанных с подкладкой связующим из полистирола с мол. в. 400—2000, или связующим с вязкостью 100—25000 *пуаз* при 25°, состоящим из 15—75 вес.% полистирола с мол. в. 30000—250000 и 85—25 вес.% пластификатора. Последний содержит жидкие терфенилы, гидрированные не менее, чем на 40%, или моно-, ди- или полиамилнафталины с т. кип. $\geqslant 270°$ и с вязкостью 0,5—5 *пуаз* при 25°. Для окончательного формования катушки с намотанной листовой изоляцией нагревают под вакуумом при $\leqslant 175°$ с целью удаления влаги, воздуха и других летучих, после чего охлаждают до $< 50°$ и под вакуумом пропитывают термореактивной композицией, легко проникающей через слюдяную изоляцию и представляющей собой смесь полимеризуемых мономеров с группой $CH_2{=}C<$ в молекуле и растворимого в мономерах катализатора полимеризации. В частности, для пропитки применяют композицию, состоящую из 50—90 вес.% одного или нескольких полимеризуемых соединений ф-лы $R_nC_6H_{5-n}C(R')=CH_2$ (R — H, CH_3 или галоид, R′ — H или CH_3, n = 1 или 2) и 50—10 вес.% ненасыщ. эфира, полученного взаимодействием алифатич. гликоля, не содержащего других реакционноспособных групп, кроме ОН-групп со смесью, состоящей из 10—50 вес.% малеиновой к-ты или ее ангидрида, цитраконовой к-ты или ее ангидрида или фумаровой к-ты (или их смеси) и 90—50 вес.% насыщ. α,ω-дикарбоновой к-ты с нормальной цепью из 2—10 атомов С. Так напр., ненасыщ. эфир получают взаимодействием 50 мол.% пропиленгликоля с 7—10 мол.% малеинового ангидрида и 43—40 мол.% адипиновой к-ты. Пропитанную катушку обматывают непроницаемой листовой обкладкой и окончательно формуют под давлением и при т-ре, достаточной для полимеризации состава в твердую смолу. Я. Кантор

9876 П. Электроизоляционные покрытия для проводов. Такэути, Цукахара (絶縁電線の製造方法 竹内一郎, 塚原義人) [藤倉電線株式會社, Фудзикура дэнки кабусики кайся]. Японск. пат. 7087, 3.10.55

Виниловый полимер для электрич. изоляции получают, нагревая в течение 5—7 час. при 110—120° смесь (в вес. ч.) 97 метакриловой к-ты, 33 этиленгликоля, 150 толуола, 12 конц. H_2SO_4 и 2 гидрохинона. Продукт р-ции нейтрализуют Na_2CO_3, промывают водой, сушат $CaCl_2$ и перегоняют под вакуумом. При нанесении на провод получают покрытие, обладающее теплостойкостью $\sim 180°$ и высокой стойкостью к истиранию. В. Иоффе

9877 П. **Способ сварки термопластичного материала. Ллойд** (Method of sealing thermoplastic material. Lloyd James H., Jr) [Visking Corp.]. Канадск. пат. 514923, 19.07.55

Способ заварки конца плоского короба из термопластичного материала (полиэтилена) заключается в том, что завариваемую часть короба помещают в пламя, отводя избыток тепла для предупреждения воспламенения и обугливания. Участок плавления ограничивают вдоль короба так, чтобы расплавленная часть была достаточна только для сращивания краев.

С. Сосин

См. также раздел *Химия высокомолекулярных в-в* **и рефераты:** Общие вопросы 8399, 8400, 9653, 9724. Сырье 8900, 8009, 8928. Полимеризац. смолы 7193, 8041, 9171, 9656, 9757, 10153. Полиэфиры 7208, 9754, 10056, 10148. Конденсация ксилолформальд. смолы с анилином 7218. Фенолуротропин. смолы 7220. Мочевиноформальд. смолы 7705, 10028, 10092—10094, 10148. Меламиноформал. смолы 10101. Кремнийорганич. соед. 8027, 9152, 9708, 10098, 10099, 10104. Стеклопластики 8394, 8395. Ионообмен. смолы 7346, 7572, 7687, 7950. Клеи 10027, 10102. Пластификаторы 8907, 8942, 9755. Санитарная техника 8512. Приборы 7776, 7777

ЛАКИ. КРАСКИ. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

9878. **Полусекундный ацетобутиратцеллюлозы. Гирхарт, Болл** (Half-second cellulose acetate butyrate. Gearhart W. M., Ball F. M.), Offic. Digest, 1953, № 343, 468—476; Offic. Digest, 1955, **27**, 83—92 (англ.)

Полусекундный ацетобутиратцеллюлозы (I) по своим качествам превосходит другие подобные эфиры, со средним содержанием бутиратных остатков. I быстрорастворим, образует прозрачные р-ры, устойчивый, с хорошими пленкообразующими свойствами, растворяется в эфирах и кетонах, а также в смеси из 80 ч. толуола и 20 ч. спирта. Пластификаторы, которые используют с виниловыми сополимерами, можно применять и с I. I по свойствам сходен со многими смолами для покрытий и может использоваться для приготовления лаков для бумаг, металлов, дерева и пластмасс, клеев для укупорки и покрытий расплавом. Приведены данные о пластификации I, который совместим почти со всеми видами пластификаторов (II). II с высоким мол. весом применяют тогда, когда требуется прочность на растяжение, жесткость и долговечность, а II с низким мол. весом используют в тех случаях, когда необходимо хорошее удлинение и гибкость при низких т-рах.

Т. Лохова

9879. **Применение глифталей в строительных лаках и красках. Лёзер** (Emploi des résines glycérophtaliques dans les peintures et vernis pour le bâtiment. Loeser M. P.), Ann. Inst. techn. bâtim. et trav. publics, 1956, 9, № 105, 771—774 (франц.; рез. англ.)

Рассмотрены техно-экономич. преимущества для строительной техники алкидов (I) по сравнению с масляными лаками (II): более высокая скорость высыхания I, меньший расход I (общая толщина пленки в 2 раза меньше, чем у II), отсутствие пожелтения и др.

Л. Песин

9880. **Применение изофталевой кислоты в алкидных маслах. Карлстон, Лам** (Isophthalic acid application in alkyd oils. Garlston E. F., Lum F. G.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 6, 1051—1053 (англ.)

Термически полимеризованные на основе изофталевой к-ты «алкидные масла» (I) являются прекрасными связующими в красках для зданий. Описан алкидный метод улучшения высыхающих масел. Термин «алкидные масла» относится к алкидным составам, которые по вязкости полимеризованного масла значительно отличаются от более вязких алкидных смол. Приведено сравнение свойств I со свойствами алкидных масел на фталевом (II) и малеиновом (III) ангидридах. Вязкость I больше вязкости II при одинаковом содержании масел; вязкость алкидных масел на основе III еще выше. Процесс термич. полимеризации I при 285—305° способствует получению продукта с бо́льшей вязкостью по сравнению с II, полимеризованными в тех же условиях. Высыхающие свойства I улучшаются с увеличением содержания изофталевой к-ты. Низковязкие соевые I высыхают подобно льняному маслу, но дают бо́льший отлип, который уменьшается в процессе термич. полимеризации I; II высыхают медленнее. I устойчивы против образования сетки трещин.

Б. Шемякин

9881. **Лак из отходов коксохимического производства. Голованов Н. Г., Сирота В. С.,** Тр. Укр. н.-и. ин-та местн. и топливн. пром-сти, 1956, вып. 11, 91—96

Разработана технология произ-ва лаков из отходов коксохим. произ-ва — кислой смолки (I) и полимеров (II). Приведены наиболее рациональные рецептуры. Лак из кислой смолки (в %): 1) 63,0 I (остаток после отделения летучих, отогнанных до 100°), 4,0 извести и 33,0 сольвент-нафты; 2) 57,4 I (той же фракции), 3,6 извести, 6,0 кумароновой смолы и 33,0 сольвент-нафты. Лак из II (в %): 45.0 II (остаток за вычетом летучих, отогнанных до 250°) и 55,0 сольвент-нафты. Приведены физич. и малярные показатели лаков из I, II и асфальтово-битумного лака № 35; свойства первых лаков аналогичны и даже превышают свойства последнего, и к тому же они дешевле. Лаки можно применять для покрытия в один слой без грунтовки скобяных и различных бытовых металлич. изделий; при загустевании лак следует разводить сольвент-нафтой.

Б. Шемякин

9882. **Титановые эфиры. Сидлоу** (Esters of titanium. Sidlow R.), Paint Manufact., 1956, 26, № 12, 463—466 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 35973.

Б. Ш.

9883. **Эмульсионные восковые составы, образующие блестящие покрытия. Кселик** (Selbstglanz-Dispersionen mit Gersthofen-Wachs KPS. Kselik Georg), Prakt. Chem., 1954, 5, № 3, 57—58 (нем.)

Даны рецептура и технологич. режим произ-ва состава для покрытий, не нуждающихся в последующей полировке и изготовляемого с применением воска KPS фирмы «Lech-Chemie Gersthofen».

Н. Гарденин

9884. **Современный удобный способ получения состава для покрытий. Чаттертон** (Now-an easy way to handle coatings. Chatterton Frank), Canad. Packag., 1956, 9, № 4, 80—82 (англ.)

В ФРГ производят новый продукт в порошке, представляющий собой в основном стирол. Он легко диспергируется в водн. щел. р-рах, образуя эмульсии с высокодисперсными частицами, с прекрасной стойкостью при хранении. Для получения непрерывной пленки необходим пластификатор типа некоторых фталатов или адипинатов. Непластифицированные дисперсии непрерывных пленок не образуют. Рассматриваются вопросы вспенивания, разбавления, пигментирования и применения эмульсий.

Б. Шемякин

9885. **Применение аминометилпропанола и аминометилпропандиола в производстве дисперсий мебель-**

ного воска, дающих глянцевые покрытия без полировки. Кзелик (Aminomethylpropanol und Aminomethylpropandiol in Selbstglanzwachs-Dispersionen. Kselik Georg), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 9, 241—243 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описано применение 2-амино-2-метил-1-пропанола (I) и 2-амино-2-метил-1,3-пропандиола (II) для произ-ва дисперсий мебельного воска. Рекомендуется применение препаратов в форме олеатов, которые обеспечивают высокую эмульгирующую способность и наименьшую величину частиц диспергируемого воска, что необходимо для получения продукции высокого качества (высокая устойчивость восковых пленок к действию воды, легкая удаляемость старых пленок обычными средствами, повышенная морозоустойчивость восковых дисперсий и устойчивость к непроизвольным нарушениям процесса). Для определения кол-ва I, II и др. при приготовлении воска приведены ф-лы $RO \cdot G \cdot x/100 = B$, где RO — число омыления всей омыляемой части, G — вес ее, x — отношение мол. веса I, II и др., к мол. весу КОН, B — вес. часть I или II и др. Наилучшая рецептура (в ч.): карнаубский воск 12, обеин 1,10, бура 0 20, I 1,00, вода 100° 45, вода 20° 40, 70. Г. Шураев

9886. **Использование торфяной золы (в качестве пигментов). Стефкин Ф. С.,** Уч. зап. Мордовск. пед. ин-та, 1956, вып. 3, 224—228

Торфяная зола, полученная при сжигании торфа некоторых месторождений Мордовской АССР, может быть использована в качестве минер. краски типа охры или железного сурика, годной для крашения деревянных и металлич. предметов. Г. Марголина

9887. **Обзор применения ланолина в покрытиях. Акастер** (A review of the uses of lanolin in coatings. Acaster C. A.), Paint Technol., 1957, **21**, № 233, 49—51 (англ.)

Обзор сведений о новых сортах ланолина и его производных и о применении их в покрытиях, в качестве пластификаторов, эмульгаторов, стабилизаторов. Библ. 17 назв. М. Ваньян

9888. **Конденсация влаги — основной фактор разрушения лакокрасочных покрытий внутри помещений. Гриффитс** (Moisture condensation — the enemy of interior paints. Griffiths W.) [Glazebrooks], Builder, 1956, **33**, № 21, 11—16 (англ.)

Основным фактором разрушения лакокрасочных покрытий внутри помещений является конденсирующаяся на них влага, вызывающая поматовение, побеление и даже отслаивание. Для устранения указанных явлений необходима интенсивная вентиляция. К. Беляева

9889. **Прогресс в области органических покрытий в 1955 г. Пруcc** (Organic finishing progress in 1955. Preuss H.), Organ. Finish., 1956, **17**, № 1, 4—15 (англ.)

Обзор. Библ. 56 назв.

9890. **Влияние различных веществ при нанесении на деревянную поверхность ненасыщенных полиэфирных лаков. Вейгель, Геринг** (Der Einfluß verschiedener Stoffe bei der Oberflächenbehandlung mit ungesättigtem Polyester-Lack. Weigel Kurt, Gehring Heinz), Industrie-Lackier-Betrieb, 1957, **25**, № 3, 70—72 (нем.)

Изучали влияние различных в-в, напр. в-в, остающихся после обработки и очистки деревянной поверхности, на ненасыщ. полиэфирные лаки. Описан ряд опытов, которые показали, какие в-ва (напр., протравы) особенно отрицательно взаимодействуют с такими лаками. Б. Шемякин

9891. **Электрофоретический метод лакировки. Шайн** (Electrophoretic application of organic finishes. Shyne J. J.), Organic Finishing, 1956, **17**, № 5, 12—14 (англ.)

Описывается технология нанесения покрытий путем электрофореза водн. и неводн. кол. смоляных суспензий. К преимуществам нового метода относятся: однородность слоя (отсутствие натеков), возможность регулировки толщины покрытия, возможность получения толстых слоев за одну операцию, экономия р-рителей, а также применение трудно растворимых смол. Этот метод пригоден для лакировки деталей сложной конфигурации, внутренних поверхностей различных емкостей и т. п. В качестве исходных материалов могут быть использованы промышленные латексы натурального и синтетич. каучука, поливинил- и поливинилиденхлоридов 50%-ной конц-ии, водн. 3%-ная суспензия белого пчелиного воска, содержащая 1% Na_2SiO_3 и шеллака. Неводн. суспензии готовятся диспергированием смол в несмешивающихся р-рителях. напр. полимеров стирола, метил-, бутилметакрилатов и мочевиноформальдегидных смол в минер. масле. Конц-ия смол в этих суспензиях 0,5—5,0%. Применение водн. суспензий по сравнению с неводн. обеспечивает получение более толстых слоев, большую скорость, меньшую пожароопасность, экономию р-рителей, больший выход по току при меньшем напряжении, но требует большей плотности тока, не дает возможности введения пластификаторов и вызывает необходимость применять ванны спец. конструкции с цинковыми анодами и пористыми диафрагмами. Покрытия, получаемые электрофорезом, подвергаются далее сушке, подобно покрытиям, нанесенным обычными методами. К. Беляева

9892. **Новая установка для регулирования температуры лаков при нанесении. Форнуолл** (A new mechanism for controlled-temperature application of lacquers. Fornwall H. C.), Offic. Digest, 1956, **28**, № 379, Part 2 20—34 (англ.)

См. РЖХим, 1957, 42892. М. В.

9893. **О применении наполнителей в красках. Хог** (Het gebruik van vulstoffen in de verfindustrie. Hoog Ir. T.), Verfkroniek, 1954, **27**, № 12, 322—328 (гол.)

9894. **Применение шеллака при производстве зеркал. Кемпф** (Verwendung von Schellack bei der Spiegelfabrikation. Kempf Robert), Industrie-Lackier-Betrieb, 1957, **25**, № 3, 73—74 (нем.)

При произ-ве зеркал преимущественно применяют лимонный, рубиновый и оранжевый шеллак (I). От качества и чистоты I зависит сохранность серебряной зеркальной поверхности. Примесь к I канифоли в кол-ве до 5% не влияет на серебряный слой, но большие кол-ва уже могут быть опасны, вследствие возможного образования канифольных мыл, которые могут привести к разрушению серебряного слоя. Вредное влияние на этот слой оказывают могущие содержаться в шеллаке хлор минер. к-ты, сера, вода и спирт, поскольку последний гигроскопичен и обычно содержит воду; 7% воды в спирте уже разрушают серебряный слой. Б. Шемякин

9895. **Покрытия с хорошей адгезией на основе пластизолей, применяемые для защиты гальванического оборудования. Месерв** (Plastisols tough protective coatings for plating equipment. Meserve D. R.), Plating, 1956, **43**, № 10, 1244—1247 (англ.)

Отмечается успешность применения покрытий на основе виниловых пластизолей (I) для защиты наружных и внутренних поверхностей оборудования гальванич. цехов: ванн, различных емкостей и вентиляционных устройств. Полуторагодичная эксплуатация таких покрытий в ваннах цинкования, бронзирования, никелирования, хромирования и меднения (кислого и цианистого) при 70° и в емкостях с к-тами: лимонной,

молочной, бензойной и щавелевой и насыщ. и разбавленными р-рами квасцов, NH_4Cl, NH_4CNS, BaS, $Cu(CN)_2$, Na_2HPO_4, $Ni(CH_3COO)_2$, $Na_2Cr_2O_7$ при 70 и 50°, а также в контакте с парами и р-рами NH_4OH, NaOH, H_2CrO_4, CH_2O, H_2O_2, HNO_3, H_2SO_4, HCl, H_3PO_4 и H_2SO_3 показала полную неизменяемость как самих покрытий, так и электролитов. Покрытия I могут размягчаться при длительном пребывании в таких р-рителях, как CCl_4, бутилацетат, бензол, амиловый и этиловый спирты, метил- и этилкетоны, этиленгликоль и газолин. Нанесение I может производиться окунанием (при обычной и повышенной т-рах) для мелких деталей и распылением — для крупногабаритных изделий с последующей сушкой покрытия для обоих вариантов нанесения в течение 15—20 мин. при 180°. При окунании с подогревом получаются слои толщиной от 1,5 до 6 *мм*. Контроль качества покрытия предусматривает проверку двух показателей: пористости, путем определения пробивного градиента напряжения с помощью портативного генератора, и толщины свеженанесенного и высохшего слоев. К. Беляева

9896. Метод нанесения эпоксидных покрытий. Джейнис (New coating has promising potential. Janis Allan A.), Industr. Sci. and Engng, 1956, 3, № 6, 14—15 (англ.)

Изучался вопрос о применении покрытий на основе эпоксидных смол для окраски оптич. приборов. Установлено, что эпоксидные покрытия, нанесенные методом горячего распыления, по абразивной и хим. устойчивости, влагостойкости и ряду других свойств значительно превосходят многие органич. покрытия, применяемые до настоящего времени. М. Ваньян

9897. Изоляционные материалы для лакирования медных проводов. Ленер (Drahtisolationen für Kupferlackdrähte. Lehner Karl), Fernmelde-Praxis, 1957, 34, № 1-2, 49—56 (нем.)

Обзор применения в качестве лаковых покрытий для медных проводов, применяемых без обмотки, масляных лаков, поливиниловых соединений, полиэтилена, полиакрилонитрила, полиметилметакрилата, поливинилформаля, найлона, эпоксидных смол, полиуретановых лаков, полиэфира тефлона, силиконовых лаков и др. Свойства, преимущества и недостатки изоляционных материалов. Библ. 8 назв. Б. Шемякин

9898. Временные защитные покрытия для металла. 2. Защита в процессе транспортировки и хранения. Стронг (Temporary protective coatings for metals. 2. Protection in transit and storage. Strong E.), Prod. Finish, 1956, 9, № 10, 86—99 (англ.)

Приведены рецептуры различных эмульсионных смазок, применяемых для временной консервации металлич. заготовок. Часть I см. РЖХим, 1957, 52920. К. Беляева

9899. Битуминозные малярные краски. Манн (Bituminöse Anstrichmittel. Mann Herbert A.), Stahlbau Rundschau, 1956, 2, № 2, 23—33 (нем.; рез. англ.)

Вследствие исключительно высокой водонепроницаемости нефтяных битумов, высокой адгезии к металлам и совместимости с высыхающими маслами они с успехом применяются в качестве черных антикоррозионных красок для подводных металлич. конструкций. При соответствующем подборе наполнителей и пигментов можно получать и светлые битуминозные малярные краски. Э. Левина

9900. Автоматизация при обработке поверхности и окраске. Бругген (Automation in surface treatment and painting. Van der Bruggen Burchard), Sheet Metal Inds., 1955, 32, № 342, 745—756, 763 (англ.)

Рассматривается автоматизация процессов окрашивания. Приводится схема последовательности операций при подготовке поверхности перед окраской деталей на конвейере. Описываются различные способы окраски распылением и окунанием, сушка лакокрасочных покрытий, автоматич. линия для окраски распылением. Анализируются факторы, влияющие на стоимость процесса окраски. Е. Зарецкий

9901. Технология нанесения и оплавления фторуглеродных покрытий. Бартчак (How to apply and sinter fluorocarbon coatings. Bartczak Gene), Mod. Plastics, 1956, 34, № 1, 127—131, 134, 136, 138, 140, 142, 144, 149, 241—243 (англ.)

Покрытия тетрафторэтиленом I и трифторхлорэтиленом II обладают термо- и химстойкостью, а также противокоррозионными и электроизоляционными свойствами. Теплостойкость I в течение длительного времени 250—290°, II 200—216°, морозостойкость —66°. I применяется с диаметром частиц 0,5 μ в виде суспензии в воде (с сухим остатком 25—60%), стабильной при хранении при 0° от 1 месяца до года. II — с диаметром частиц 3 μ — в виде суспензии в углеводородах и пластификаторах, стабильной в течение 3 лет при комнатной т-ре. Эти покрытия могут наноситься на сталь, железо, стекло, стеклоткань, асбест, гладкую и пористую керамику, никелированную, кадмированную или оловянированную медь. Нанесение на чистую медь противопоказано, вследствие разложения ею II. Подготовка поверхности состоит в тщательной очистке, пескоструйной обработке и прогреве для удаления адсорбированных газов. Нанесение может производиться пульверизацией, окунанием, обливанием, поливом и кистью. После подсушивания на воздухе (5—10 мин.) или при 80—90° (3—5 мин.) покрытие оплавляется: для I при 370—400°, для II при 260—270° и затем закаливается в холодной воде. При этом улучшается адгезия, покрытие становится прозрачным и уменьшается его проницаемость. Приведено описание технологии, аппаратуры для нанесения, а также мер по технике безопасности. К. Беляева

9902. Об идентификации фенольных смол. Допер (Over de identificatie van phenolharsen. Dooper Jr. R.), Verfkroniek, 1956, 29, № 6, 171—172 (гол.; рез. англ.)

В результате проверки ранее описанных цветных р-ций для распознавания фенольных смол (Каппельмейера — с 2-нитро-4-хлоранилином, Джибса — с 2,6-дибромхинонхлоримидом и Мойра — с *п*-нитроанилином) найдено, что р-ция с *п*-нитроанилином дает наиболее надежные результаты. Предложен упрощенный способ идентификации фенольных смол в лаковых композициях или пленкообразующих составах: 2 *мл* лака или 1 *г* испытуемой смолы кипятят в течение 0,5—1 мин. с 8 *мл* CH_3OH, фильтруют и прибавляют к CH_3OH-вытяжке 8 *мл* 0,5 н. спиртового NaOH и 2 *мл* диазотированного *п*-нитроанилина. В присутствии фенолов появляется красное или фиолетовое окрашивание. Л. Песин

9903. Некоторые области применения колориметрии. Бейкер (Some applications of colorimetry. Baker B. M.), Paint and Varnish Prod., 1956, 46, № 10, 35—37 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 71919.

9904. Эмульсии сополимерных связующих. Сополимеры винилацетата. Палмер, Касс (Emulsion copolymer vehicles. The vinyl acetate copolymer system. Palmer John F., Jr, Cass Robert A.), Offic. Digest., 1956, 28, № 381, 869—882

Проверялись физ. свойства (твердость, текучесть, прочность на разрыв, относительное удлинение и эластичность) свободных непигментированных пленок сополимеров поливинилацетата (I) с дибутилфумаратом и дибутилмалеатом, так называемого

«внутренне пластифицированного» I. Установлено, что с уменьшением содержания I в сополимерах снижаются твердость, прочность на разрыв и текучесть, а эластичность и процент удлинения возрастают. При этом дибутилмалеат оказывает более эффективное действие чем дибутилфумарат. Подробно описаны: рецептура, технологич. режим и применяемая аппаратура при синтезе сополимеров, а также методика проведения испытаний. К. Беляева

9905. **Коррозионное растрескивание под напряжением лаковых пленок на основе Десмодур-Десмофена. Рейзер, Гландер** (Spannungsriß-Korrosion an Lackfilmen auf der Basis Desmodur-Desmophen. Reiser H. J., Glander F.), Farbe und Lack, 1956, 62, № 8, 361—366 (нем.)

Исследовалось коррозионное растрескивание под напряжением покрытий из полиуретанов (I) непосредственно на лакированных электрич. проводах, при одновременном воздействии на них растяжения и различных коррозионных сред. При этом определялся процент удлинения лакированных проводов, при котором происходило образование волосяных трещин на покрытии. Образование трещин наблюдалось визуально, при помощи оптич. прибора, и по силе тока, возникающей в момент обнажения металла. Установлено, что коррозионное воздействие соли зависит от природы катиона. Так, NaCl вызывает растрескивание при наименьшем проценте удлинения. LiCl занимает среднее положение, а $ZnCl_2$ вызывает растрескивание при наибольшем проценте удлинения. Эффективность воздействия отдельных р-рителей пропорциональна дипольному моменту. Так, наибольшее действие оказывает ацетон, имеющий высокий дипольный момент (2,80) и далее этиловый спирт, тетрагидрофуран, метанол, хлороформ, серный эфир, трихлорэтилен, ксилол, бензол. Никакого растрескивания не наблюдалось в среде парафинового масла (дипольный момент равен 0). Исключение представляет только циклогексанон. Приведены кривые, иллюстрирующие действие отдельных сред и влияние термостарения покрытий из I при различных т-рах. К. Беляева

9906. **Эластическое сжатие красочных пленок из алкидных смол. Иман** (フタル酸樹脂塗料皮膜の彈性收縮. 今井丈夫), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 9, 688—691 (японск.)

Были приготовлены несколько видов красочных пленок из алкидных смол и измерены т-ра размягчения, релаксация напряжения, сжатие растянутого образца и т. д. Деформация была полностью восстановлена при т-ре выше точки размягчения. Скорость восстановления деформации во многом зависит от т-ры и времени. Реологич. анализ был проведен на механич. модели Фойгта. Chem. Abstrs., 1956, 50, № 11, 8223b. Т. Лохова

9907. **Сравнительные испытания по определению твердости лаков. Ваплер** (Vergelijkende proeven over de bepaling van hardheid van verflagen. Wapler D.), Verfkronick, 1955, 28, № 11, 205—209 (гол.; рез. англ.)

Сравнительное обсуждение различных методов определения твердости органич. покрытий. Б. Брейтман

9908. **Измерение блеска. Янг, Шпунд** (Beitrag zur Glanzmessung. Jangg G., Spund W.), Farbe und Lack, 1956, 62, № 9, 418—421 (нем.)

Обсуждение методов и приборов для измерения блеска, основанных на сравнении отраженного или диффузно рассеянного света от испытуемой и эталонной поверхностей визуальным или фотоэлектрич. путем. Отмечается, что эти методы в значительной мере зависят от цвета и освещенности образца. Предлагается наиболее объективный и не зависящий от цвета метод измерения блеска, основанный на фотографировании отражающегося на поверхности образца растра. Чем больше блеск (при соблюдении стандартных условий при фотографировании), тем большей четкости получаются штрихи растра на фотографии. Для сравнительной оценки блеска может быть составлена шкала с различной четкостью изображения штрихов растра на фотографии. К. Беляева

9909. **Производство типографских красок в Германии. Хартман** (Ink making in Germany. Hartmann Martin), Amer. Ink Maker, 1957, 35, № 2, 34—35, 65, 67 (англ.)

Исторический обзор развития типографских красок и полиграфич. пром-сти во взаимосвязи с развитием оборудования и печатных процессов. Б. Шемякин

9910. **Об использовании поливинилового спирта в офсетно-литографском производстве. Сафонова В. А.**, Полигр. произ-во, 1956, № 5, 7—8

В офсетно-литографской печати поливиниловый спирт (I) может быть применен вместо альбумина в копировальном слое при изготовлении печатных форм копированием с негатива. Светочувствительный слой на основе I, применительно к копированию на пластины цинка, рекомендуется следующего состава: I 20 *г*, $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 40 *г*, вода 1000 *мл*, pH р-ра 4,8. I может быть также использован для гидрофилизации пробельных элементов офсетно-печатных форм; при изготовлении печатных форм на цинке можно работать с р-ром состава: I 10 *г*, H_3PO_4 (уд. вес 1,55) 30 *мл*, вода 1000 *мл* и для последующей обработки 3%-ный р-р I. Л. Песин

9911 К. **Производство олиф и сиккативов** (Учебн. пособие для подготовки кадров массовых профессий). **Варламов В. С.**, М., Пищепромиздат, 1957, 102 стр., илл., 1 р. 55 к.

9912 П. **Дисперсии фторхлоруглеводородных полимеров** (Dispersion of fluorochlorocarbon polymers) [Kellogg Co., M. W.]. Англ. пат. 737267, 21.09.55

Полимер трифторхлорэтилена диспергируют в неводн. среде, содержащей диспергатор и разбавитель. Диспергаторами служат алифатич. или ароматич. сложные эфиры, спирты или кетоны, имеющие $\geqslant 3$ атомов С в молекуле и поверхностное натяжение $\geqslant 23$ *дин/см*^{2} при 20°, напр. метилизобутил-, метил-, этил- или диизобутилкетон, циклогексанон, изофорон, метокси-, этокси- или бутоксиэтанол, этоксиэтоксиэтанол, метил-, этил- или бутилацетат, этилпропионат, амилацетат или этилбензоат. В качестве разбавителей используют ароматич. углеводороды, алифатич. спирты, имеющие $\geqslant 2$ атомов С в молекуле, незамещ. простые эфиры или углеводородные фракции, т. кип. $> 150°$, содержащие сравнительно большое кол-во ароматич. соединений, напр. толуол, бензол или дибутиловый эфир. Дисперсия может содержать пластификаторы (жидкие или воскоподобные полимеры трифторхлорэтилена, диоктилфталат или трикрезилфосфат), наполнители (силикат или карбонат Са, сажу, TiO_2) и пигменты (фталоцианины или Cr_2O_3). Б. Киселев

9913 П. **Продукты конденсации диальдегидов и азотсодержащих соединений** (Condensation products of dialdehydes and nitrogenous compounds) [Distillers, Co., Ltd]. Англ. пат. 723626, 9.02.55

Смолы, применяемые для поверхностных покрытий, получают конденсацией (в отсутствие катализаторов) эквимолекулярных кол-в диальдегидов, имеющих не менее 5 атомов С (циклогександиальдегида, глутарового, янтарного, 2-метоксиметил- или 2-этоксиметил-2,4-диметилпентан-1,5-диальдегидов) с дигидразидами (себациновым или адипиновым), диамидом дикарбоно-

вой к-ты или мочевиной. Конденсация осуществляется в р-ре, в спирте или эфире. Напр.: 1) при взаимодействии эквимолекулярного кол-ва 2-метоксиметил-2,4-диметилпентан-1,5-диальдегида с себациновым дигидразидом при 50—170°, в атмосфере N_2, получают вязкую смолу, образующую при охлаждении желтое стекло; 2) при взаимодействии 69 ч. мочевины с 172 ч. 2-метоксиметил-2,4-диметилпентан-1,5-диальдегида при 110°, в атмосфере N_2, получают прозрачную твердую хрупкую смолу. Б. Киселев

9914 П. Этикетки для оборотной тары (Label for reusable containers) [Reynolds Metals Co.]. Англ. пат. 717800, 3.11.54

Состав (I) для покрытия этикеток, изготовленных из бумаги, металлич. фольги или фольги, склеенной с бумагой, и применяемых для оборотной тары, представляет собой легко разрушающийся при промывке щелочами лак содержащий 2,33—95,5% нитроцеллюлозы и 2,21—95,5% полиэфирной смолы (II) с добавкой пластификаторов, напр. этилфталилэтилгликоля, или без них. В лак могут быть введены красители или пигменты, напр. молибдатный крон, литоль рубиновый, TiO_2, сажа. Содержание N_2 в нитроцеллюлозе может быть 9,2—11,7% (предпочтительнее 10,7—11,2% N_2). В качестве р-рителей применяют смесь ацетона, метилэтилкетона, толуола, метилцеллозольва, этилового и изопропилового спиртов и этил-, *н*-бутил- и изопропилацетатов. Легко гидролизуемую и мало растворимую в воде II получают при конденсации 2—3 молей фталевого ангидрида или янтарной к-ты с 3—4 молями гидрированного абиетилового спирта и 0,66—1 молем глицерина или сорбита. Смесь нагревается в сосуде, снабженном воздушным холодильником, на масляной бане в течение 3 час. при 175—180° и затем в течение 3—9 час. при 210—230°. Кислотное число готовой II равно 19—20. К. Беляева

9915 П. Покрытие поверхности твердых материалов эстерсилом. Айлер (Solids coated with estersil. Iler Ralph K.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2733160, 31.01.56

Эстерсил — новый класс поверхностно-этерифицированных, сверхтонкодисперсных неорганич. кремнистых материалов, представляет собой органофильное твердое в-во, с уд. поверхностью частиц 1—900 *м²/г*, содержит OR-группы, химически связанные с кремнием, в которых R — углеводородный радикал, содержащий 2—18 атомов С. Эстерсил может быть получен при этерификации первичными или вторичными спиртами, содержащими 2—18 атомов С неорганич. кремнистых материалов, как субстратов, предпочтительно пористых, напр. аморфного кремнезема, асбестового хризотила, каолинита, бентонитов, водонерастворимых силикатов металлов, в виде агрегированной массы с размером не < 150 *мμ* и размером отдельных частиц 10—100, предпочтительно 25 *мμ*. Рекомендуется применять эстерсил с уд. поверхностной площадью 25—100 *м²/г*, а для спец. целей 900 *м²/г*, со средним размером диаметра пор ~ 4 *мμ*. Эстерсил можно наносить различными способами, в том числе — напылением. В случае сравнительно крупных агрегатных скоплений частиц их измельчают; размол можно производить и в среде органич. жидкостей — ацетоне, бутаноле, изопропаноле и метилэтилкетоне. Эстерсил применяют для покрытия стекла, целлюлозы (целлофана), органич. пластиков (полистирола), металла, резины, бумаги, хлопка, шерсти, найлона и т. п.; покрытие можно наносить при обычной т-ре. Кол-во наносимого эстерсила может быть 0,5—25%, в зависимости от специфичности покрываемого материала и желаемого эффекта покрытия. Б. Шемякин

9916 П. Пигментированный декстран и метод его получения. Денистон (Pigmented dextran and method of producing it. Deniston George L.) [Commonwealth Engineering Co. of Ohio]. Пат. США 2725303, 29.11.55

Патентуется новый продукт, представляющий собой сухую вальцованную пасту из декстрана и тонко дисперсного минер. пигмента, с добавкой небольших кол-в пластификатора (напр., дибутил-, диоктилфталата или трикрезилфосфата), технология изготовления которого заключается в вальцевании массы, состоящей из декстрана, 20% пигмента и воды, на 2-вальной машине, один из валков которой нагрет до 105—110°, а другой до 40—85°. В процессе вальцевания, в массу, находящуюся в зазоре между вальцами, и ближе к валку, нагретому до 105—110°, непрерывно подается струя воды. Образующийся при этом водяной пар устраняет прилипание массы к этому валку и обеспечивает ее переход на валок с т-рой 40—85°. К. Беляева

9917 П. Стабильный сухой препарат связующего. Видмер (Haltbares Bindemittel-Trockenpräparat. Widmar Gustav) [Ciba A.-G.]. Пат. ФРГ 924943, 10.03.55

Препарат (П) образует, при добавлении к нему р-рителя, готовые к употреблению р-ры, напр. для клеевых красок. П состоит из отверждаемого связующего (ОС) и отвердителя (О), частицы которого имеют изолирующий покров (ИП), предупреждающий преждевременное отверждение. ИП состоит из инертного материала, растворимого или разлагающегося при обычной т-ре в р-рителе, соответствующем данному связующему, напр. в воде. В качестве ОС применяют отверждаемые синтетич. смолы типа амино- или фенопластов, природные белки (напр., казеин, глютин, альбумин) или смеси смол и белков, а в качестве О — в-ва с кислой р-цией, или отщепляющие формальдегид. О имеет форму зерен и уплотнен таблетированием или расплавлением. При этих операциях в О вводят требуемые добавки, напр. в-ва, снижающие т-ру плавления О при расплавлении (мочевина, тиомочевина и т. п.). или крахмал, ржаную муку при таблетировании. ИП на зернистом О может состоять также из материала, служащего наполнителем при изготовлении краски. Помимо клеевых красок, П может применяться для пропиточных р-ров, составов, облагораживающих текстильные материалы, замазок, лаков В этих случаях в них вводят соответствующие добавки наполнителей, пигментов, смягчителей и т. д. Пример. Стабильный, готовый к употреблению сухой П на основе синтетич. смолы готовят, сплавляя 50 вес. ч. NH_4Cl с 50 вес. ч. мочевины, используя немного воды в качестве разжижителя. Охлажд. твердую массу размельчают в зерна с диам. 1—2 *мм*, отсеивая более мелкие частицы. 50 вес. ч. полученной таким образом, слегка гигроскопичной, зернистой массы перемешивают в барабане, с добавкой 10 вес. ч. тонкоизмельченного отожженного до спекания гипса. Гипс тотчас же поглощается и добавление его продолжают до тех пор, пока зерна поглотят 40—50 вес. ч. гипса и при этом, вследствие перекатывания в барабане, приобретут округлую форму (гранулат). 100 вес. ч. сухой мочевиноформальдегидной смолы (1 моль мочевины : 2 моля формальдегида) с ограниченной водорастворимостью смешивают с 20 вес. ч. гранулата и 40 вес. ч. обожженного до спекания гипса. Получают П, стабильный в течение многих месяцев. Его можно применять, смешивая желаемое кол-во с таким кол-вом воды, чтобы образовалась клеевая краска, пригодная к нанесению кистью. Клеевой р-р применим в течение нескольких часов и затвердевает за ночь, образуя покраску, стойкую к холодной воде. При ускоренном сравнительном испытании образцов П, содержащих гранулат с ИП и без него, в течение 24 час. при 60° образец, содержащий гранулат с ИП

хорошо растворяется и годен к применению, в противоположность образцу, содержащему гранулат без ИП.
М. Гольдберг

9918 П. Усовершенствование производства красок и подобных им продуктов. Эйер (Perfectionnement à la fabrication des peintures et produits similaires. Heyert Jean-Paul). Франц. пат. 1115264, 23.04.56

Процесс улучшения стабильности при хранении и фунгицидных свойств латексных красок и глицерофталатных эмульсий состоит в добавлении к этим продуктам небольших кол-в оксихинолеата Cu, нафтената Zn (4% металла), 10%-ного р-ра бромида лаурилдиметилбензиламмония. Соотношение этих агентов следующее (в ч.): 2 на 1000 для оксихинолеата Cu, 1 на 100 для нафтената Zn (содержащего 4% металла), 1,5 на 1000 для бромида лаурилдиметилбензиламмония.
Б. Брейтман

9919 П. Средство против оседания пигментов в лаках и красках. Боллер, Гюндель, Кирштaлер (Schwebemittel für Pigmente in Lacken und Anstrichstoffen. Boller Carl, Gündel Wolfgang, Kirstahler Alfred) [DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 940929, 29.03.56

Средство состоит из смеси (I) солей кислых органич. производных H_2SO_4 таких как алкилсульфаты, алкилсульфонаты или алкилбензолсульфонаты, которые в качестве основных компонентов содержат с одной стороны соли щел., щелзем. металлов, напр. Mg-соли, и соли редких земель, а с другой стороны — аммонийные соли или соли органич., особенно третичных оснований. В зависимости от типа пигмента и связующего I применяют в кол-ве 0,05—2,0 (преимущественно 0,1—0,5%). I можно вводить в лаки и краски как в безводн. виде, так и в виде высокопроцентной водн. пасты; можно вводить I и непосредственно в пигменты для совместной сушки и размола. Напр., 160 ч. свинцового сурика с 20 ч льняной олифы и 1 ч. I, состоявшей из 20% Na-соли алкилсульфатной смеси с алкильными остатками C_{16}—C_{18} и 80% аммонийной соли алкилсульфатной смеси с остатками C_{10}—C_{18}, перетирали на краскотерочной машине; после 2 месяцев хранения краски было замечено только очень незначительное оседание пигмента, которым можно было пренебречь или которое можно было устранить простым перемешиванием.
Б. Шемякин

9920 П. Защитное покрытие против образования ржавчины на плавучих резервуарах и транспортных судах для масла, эссенций и подобных продуктов (Couche protectrice contre la formation de rouille sur les ponts des bateaux-réservoirs et autree bateaux transportant de d'huile, de l'essence ou des produits analogues) [Key & Kramer Asphalt Ruberoid N. V.]. Франц. пат. 1109677, 31.01.56

Защитное покрытие состоит из сочетания смоляного пластичного слоя, слоя войлока, пропитанного гудроном, асбеста или стеклоткани, верхнего пластичного смоляного слоя и смеси минер. в-в, наносимых на упомянутый слой. Пример: грунтовочный слой, смоляной пластичный слой толщиной 2—3 *мм*, красочный слой толщиной 1,5—2 *мм*, слой пропитанного или непропитанного войлока, ткани, стеклоткани или проволочной сетки, защитный слой толщиной 1—3 *мм* и верхний минер. слой в кол-ве 1,5—7 *кг/м²*.
Б. Шемякин

См. также: Синтетические смолы 9789, 9818. Модифицированные полиэфирные смолы 9841, 9842. Отверждение бутилированных аминосмол 10202. Графт- и блокполимеры 9938. Эпоксидные смолы 9796, 9830, 9831, 9832. Синтетические латексы 9927. Этерификация и переэтерификация эфиров 9426, 9428. Защита от коррозии лаками и красками 8357, 8398, 8400, 8401, 8403—8405, 8407—8411. Краска, поглощающая рентгеновские лучи 8546. Анализ: ацетилцеллюлозы 7662, жирн. к-т и глицеридов 7675. Прибор для определения т-ры плавления 7767

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

9921. Технико-экономические тенденции развития производства и потребления каучука в капиталистических странах. Яшунская Ф. И., Хим. наука и пром-сть, 1957, 2, № 3, 369—375

Обзор. Библ. 24 назв.
Д. С.

9922. К проблеме стандартизации чехословацкого синтетического каучука и резины. Елинек (Poznámky k normalisačnímu zajištění čs. synthetického kaučuku a pryže. Jelínek Jaroslav), Normalisace, 1957, 6, № 4, 83—84 (чешск.; рез. англ., русск.)

9923. Каучук, клеи, желатина, натуральные смолы. Сальгадо (Caucho, colas y gelatinas y resinas naturales. Salgado Luis Lorenzo), Ion, 1956, 16, № 175, 93—102 (исп.)

Обзор современного состояния соответствующих отраслей пром-сти в Испании.
З. Бобырь

9924. Каучук. Фишер (Caucho. Fisher Harry L.), Rev. industr., 1957, 12, № 270, 81—88 (исп.)

Обзорная статья.
Д. С.

9925. Лаборатория каучука фирмы «Farbenfabriken Bayer A.-G.» в Леверкузене. Опытное резиновое производство (часть I) — (Das Kautschuk-Laboratorium der Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen. Der Gummiversuchsbetrieb (1. Teil). —), Bayer-Mitt. Gummi-Ind., 1956, № 24, 2—6 (нем.)

Кратко описывается опытное резиновое произ-во фирмы. Перечисляются основное оборудование и технологич. процессы.
М. Хромов

9926. Значение желтой фракции при самопроизвольной коагуляции. Патон (The significance of the yellow fraction in spontaneous coagulation. Paton F. J.), Rubber Chem. and Technol., 1955, 28, № 4, 1204—1210; Transl. Arch. Rubbercult, 1953, Extra № 2, 93—102 (англ.)

Большую часть отделимой некаучуковой части желтой фракции (ЖФ) натурального латекса (Л) составляют в-ва, растворимые в спирте, и меньше половины в-ва, растворимые в эфире, состоящие главным образом из свободных и связанных жирных к-т. Связанные к-ты представлены липоидами с небольшим кол-вом фосфолипидов. Значительная часть ЖФ представляет трехкомпонентное образование, включающее белки, липоиды и ионы. Характерное свойство в-в ЖФ состоит в резком падении pH при разбавлении водой, или р-ром HCl, продолжающемся более медленно при дальнейшем стоянии. Это вызывается, повидимому, изменением состояния мицелл при флокуляции (происходящей обычно при разбавлении водой ЖФ), способствующей переходу ионов в р-р, а также действием энзимов. Микроскопич. анализ очищ. ЖФ показал наличие волокнистой структуры, между отдельными волокнами которой запутаны частички каучука. Самопроизвольная коагуляция Л происходит благодаря присутствию в нем ЖФ. Это подтверждается путем сравнения коагуляции белой фракции и цельного Л, которое показало, что последний коагулировал после 6 час. (при pH 5,3—5,6), в то время как белая фракция оставалась неизменной. Отличие между белой фракцией и цельным Л состоит в том, что Л благодаря присутствию ЖФ содержит липоидно-бел-

ковый комплекс, который при центрифугировании удаляется вместе с ЖФ. При центрифугировании Л ЖФ как более тяжелая, поскольку она состоит преимущественно из белков и липоидов, собирается на дне пробирки и имеет pH на 0.6 ниже, чем верхний слой, представляющий белую фракцию. Возможно, что в Л в большом кол-ве имеются липиновые и липоидобелковые в-ва, но очень малого размера. Свойства ЖФ определяются в-вами крупных липоидобелковых частиц, которые соединяясь вместе, образуют правильную структуру. Самопроизвольная коагуляция инициируется в липоидобелковых мицеллах, где имеются активные энзимы, влияющие на свойства защитных белков. Неустойчивые Л, коагулирующие при высоком pH, содержат преимущественно крупные частицы липоидо-белковых в-в. В стабильных Л, не коагулирующих до pH 5, липины и липоидо-белки образуют главным образом мелкие частицы, как в белой фракции. И. Ходжаева

9927. **Характеристика синтетических латексов. Болам** (Characteristics of synthetic polymer latices. Bolam S. E.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1957, **33**, № 2, 61—72. Discuss., 73—75 (англ.)

Обзор свойств и применения натурального и синтетич. латексов, имеющихся в Великобритании. Рассмотрены следующие группы латексов: натуральный, бутадиенстирольный, бутадиеннитрильный, полихлоропреновый, полистирольный, поливинилхлоридный, поливинилацетатный, а также латексы полиакриловой и полиметакриловой к-т. Библ. 9 назв. И. Шмурак

9928. ***Желатинирование латексов на пористых формах.* Сандомирский Д. М.,** Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 2, 228—231 (рез. англ.)

При соприкосновении латекса (Л) с поверхностью пористой формы последняя впитывает дисперсионную среду, что ведет к астабилизации глобул и образованию геля с сетчатой структурой. Кол-во отлагающегося каучука растет с увеличением т-ры, конц-ии Л и времени отложения. Конц-ия геля не зависит от конц-ии Л и условий отложения и приближается к величине заполнения пространства при плотной упаковке шаров равного диаметра. При этом резкая граница между гелем и Л отсутствует. Наличие в Л значительного кол-ва защитных в-в препятствует достижению плотной упаковки и образованию прочного геля. И. Шмурак

9929. **Новый раздел химии каучука: применение реакции Гофмана к галоидопроизводным каучука. Кроз** (Un nouvel aspect de la chimie du caoutchouc: l'application de la réaction d'Hofmann aux caoutchoucs halogénés. Croze Michelle), Rev. gén. caoutchouc, 1957, **34**, № 4, 359—362, 397, 399, 404, 406 (франц.; рез. англ., нем., исп., итал.)

Исследование процесса фиксации групп NR_2 на цепи полиизопрена проводили на бром- и хлоркаучуке. Последний содержал 34—35% Cl. Тетрабромид каучука, содержащий ~70% Br, в виде тонкого белого порошка, растворимого в хлороформе и смесях диоксана или толуола с аминами, превращается под действием NH_3 и первичных и вторичных аминов в продукт, состоящий из сложных азотсодержащих макромолекул. Аминированный каучук получается в виде 2 фракций: нерастворимой D-фракции в виде твердого порошка, слегка набухающего в р-рителях и растворимой S-фракции в виде порошка или смолы в зависимости от степени деструкции каучука и природы амина. В р-р хлоркаучука в толуоле вводят при —70° избыток жидкого NH_3, нагревают несколько часов под давлением и получают третичный амин трехмерной структуры, полностью не растворимый в реакционной среде, не набухающий в толуоле даже при 150°. Он представляет собой крупнозернистый твердый коричневый порошок, не растворимый в органич. р-рителях, слегка набухающий в уксусной к-те, т. разл. 200°. Независимо от условий р-ции он содержит обычно 5,3% N и 6% Cl. Ни один из полученных описанными способами макромолекулярных аминов не имеет свойств эластомеров и вулканизация их без S, по-видимому, не может быть реализована. Тем не менее, меняя природу каучука и амина, можно получить ряд продуктов от линейных, легко растворимых до нерастворимых, сложной структуры, применяемых в пром-сти, в частности в качестве анионитов, более активных, чем получаемые из промышленного хлоркаучука, содержащего 64% Cl. Ю. Марголина

9930. **Производство синтетического каучука в Японии. Кавасаки** (合成ゴムの國產化川崎京市高高分子, Кобунси, 1957, 6, № 59, 55—56 (японск.)

Обзорная статья. Библ. 7 назв. Ю. Ермаков

9931. **Борьба с образованием губчатого полимера в производстве синтетического каучука. Зубарев А. Д., Брянцев Ю. В.,** Каучук и резина, 1957, № 2, 33—35

Губчатый полимер (ГП), образующийся при синтезе СК из бутадиена, не растворимый в обычных р-рителях, быстро забивает конденсаторы и коммуникации, нарушая режим и создавая опасные условия эксплуатации. На Воронежском з-де СК были проведены лабор. и производственные испытания бакелитового лака (БЛ) в качестве покрытия, задерживающего образование ГП. Было установлено: 1) на стальной поверхности, покрытой БЛ, ГП образуется в 33,8 раза меньше, чем на незащищенной; 2) при добавке антиполимеризующих средств — древесносмоляного антиоксиданта и неозона D к БЛ полностью прекращается образование ГП; 3) покрытия БЛ, подвергнутые термообработке при 140° и 180°, не влияют на полимеризацию бутадиена, а необработанные и с добавками антиоксидантов несколько замедляют ее. А. Вавилова

9932. **Коралловый каучук. Солсбери** (Le coral rubber. Salisbury T.-E.), Pensez-plast., 1957, 4, № 61-62, 5, 7, 9 (франц.)

Обзорная статья. Ю. М.

9933. **Замедляющее влияние некоторых веществ на скорость эмульсионной сополимеризации бутадиена с акрилонитрилом. Свобода** (Retardační vliv některých látek na rychlost emulsní kopolymerace butadienu s akrylonitrilem. Svoboda Václov), Chem. průmysl., 1957, **7**, № 4, 209—212 (чешск.; рез. русск., англ.)

При синтезе акрилонитрила из HCN и C_2H_2 возникают следующие побочные продукты, могущие повлиять на скорость его сополимеризации с бутадиеном: винилацетилен, дивинилацетилен, хлоропрен и др. Наибольшее замедляющее действие оказывают дивинил- и винилацетилен; они снижают растворимость сополимеров и величину [η] их р-ров. Хлоропрен влияет мало, и его присутствие не отражается на качестве продукта; ацетальдегид, ацетонитрил и лактонитрил практически не влияют. З. Бобырь

9934. **Бромированный бутилкаучук. Ремон** (Le caoutchouc butyl bromé. Rémond J.), Rev. prod. chim., 1957, 60, № 1236, 159—161 (франц.)

Обзорная статья. Ю. М.

9935. **Силиконовый каучук. Манолова** (Силиконов каучук. Манолова П.), Лека промишленост, 1957, 6, № 2, 18—20 (болг.)

Обзорная статья. З. Б.

9936. **Силиконовый каучук. Кацуран** (珪素ゴム. 桜井希義) , 高分子 Кобунси, 1957, 6, 58, 41—43, 55 (японск.)

Краткий обзор способов очистки и полимеризации диметилдихлорсилана, наполнителей и структурирующих агентов для силиконовых каучуков, процессов

изготовления резин, их свойств и предъявляемых к ним технич. требований. Ю. Ермаков

9937. **Некоторые специфические свойства хайпалона и неопрена. Раффелл** (Hypalon and neoprene: some outstanding properties. Ruffell J. F. E.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1957, 33, № 2, 76—84 (англ.)

Обзор свойств и областей применения резин из хайпалона и неопрена. И. Туторский

9938. **Графт- и блок-сополимеры на основе НК. Аллен, Фил** (Copolymères greffés et séquencés obtenus à partir du caoutchouc naturel. Allen P. W., Phil D.), Rev. gén. caoutchouc, 1957, 34, № 4, 363—365, 397, 399, 404, 406 (франц.; рез. англ., нем., исп. итал.)

Описаны хим. и механич. способы получения графт-полимеров (ГП) и блок-полимеров (БП). По хим. способу р-цию между НК или гуттаперчей, мономером (стиролом или метакрилатом) и инициатором — перекисью, напр. гидроперекисью третичного бутила, активированного тетраэтиленпентамином, проводят в р-ре или в латексе $\sim$2 час. При 50% полимера в смеси получают продукты типа пластиков, при 20% — типа сажевых резин; последние могут применяться для усиления латексной смеси в произв-ве губчатых изделий и в виде коагулюма; они характеризуются слабым динамич. гистерезисом, хорошим сопротивлением многократному изгибу, обычно малой температуростойкостью. По механич. способу НК в атмосфере N_2 перемешивают с другим полимером при т-ре, обеспечивающей разрыв молекул, или механич. обработке подвергают НК, набухший в мономере. Это приводит к получению продуктов типа БП. Наряду с этим возможно и образование ГП за счет хим. взаимодействия. Р-ция идет с отрицательным температурным коэф., обычно в течение нескольких минут. Описаны некоторые свойства продуктов, напр. их способность давать конц., маловязкие дисперсии, применяемые для покрытия тканей. Анализ ГП и БП производят хроматографич. методом путем последовательного промывания на колонке повышающимися конц-иями р-рителей и нерастворителей. Сначала петр. эфиром извлекается НК, затем остальные компоненты извлекаются посредством смеси метилэтилкетона с бензолом и этанола. Ю. Марголина

9939. **Электропроводность сажевых резиновых смесей. Иссики** (カーボンブラック配合ゴム混和物の電氣傳導性. 一色節也), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1957, 30, № 3, 206—218 (японск.)

Обзорная статья. Влияние природы каучука, дозировки сажи, технологии изготовления резины и условий измерения (т-ра, растяжение и сжатие образца). Библ. 19 назв. Ю. Ермаков

9940. **Изучение набухания резин в гидротормозных жидкостях. Бито, Цунэиси** (制動油とゴムの吸油量に關する究. 尾藤忠且, 常石城熙), 油化學, Абура кагаку J. Japan Oil. Chemists' Soc., 1956, 6, № 1, 41—43 (японск.)

НК подвергали пластикации 6 мин. при 70±5°; сразу же после этого приготовляли смесь. Через 24 час. полученную смесь вулканизовали при 145 ± 2°; затем через сутки проводили испытание на набухание при 70 ± 1° в течение 6 суток в *н*-бутаноле (I), диацетоновом спирте (II) и этиленгликоле (III). Испытано 8 смесей; в 100 вес. ч. НК вводили (в вес. ч.): 5 Zn0,3 и 3,5 S, 1 и 3 стеариновой к-ты, 0 и 60 сажи, 0,30 и 60 каолина (катальпо), 1 ускорителя (меркаптобензотиазола) (**IV**) или дифенилгуанидина (**V**). Время вулканизации 10, 20, 30, 40, 50 и 60 мин. Резины, содержащие **IV**, набухают больше, чем содержащие **V**. С увеличением содержания наполнителя степень набухания (СН) падает. СН в I и II возрастает с увеличением времени вулканизации, а в III проходит через максимум (при 40—50 мин.). С увеличением времени набухания СН непрерывно растет, особенно резко в случае III; через 6 суток набухание замедляется. Ю. Ермаков

9941. **Термопластикация натурального каучука. Раковский, Манолова, Лазаров** (Термопластикация на естествения каучук. Раковски К., Манолова П., Лазаров С.), Лека промишленост, 1957, 6, № 1, 9—13 (болг.)

Лабораторные и заводские опыты показали, что НК, подвергнутый 2-час. обработке в автоклаве паром при 150—170°, при полном отсутствии воздуха, может непосредственно идти на смешение без вальцевания. Свойства смесей и их способность к дальнейшей обработке (каландрованию, шприцеванию и пр.) соответствуют принятым технологич. нормам. Новый метод не требует никакого дополнительного оборудования, дает экономию большого кол-ва электроэнергии и пара, позволяет значительно повысить производительность смесителей и избежать перегрузки электромоторов. З. Бобырь

9942. **Усиливающие светлые наполнители. Мартен** (Les charges claires renforçantes. Martin J.), Rev. gén. caoutchouc, 1957, 34, № 4, 356—358 (франц.), 395—396 (англ.), 402—404 (исп.), 399, 406 (рез.; нем., итал.)

Обзор существующих светлых наполнителей и их применения. Ю. Марголина

9943. **Кислородсодержащие группы на поверхности сажи. Студебейкер, Хафман, Вулф, Нейборс** (Oxygen-containing groups on the surface of carbon black. Studebaker Merton L., Huffman E. W. D., Wolfe A. C., Nabors L. G.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 1, 162—166 (англ.)

С целью выяснения кол-ва и формы О, содержащегося в саже (С), 12 образцов различных сортов С обрабатывали диазометаном (I). 1 *г* высушенной в вакууме С помещали на 60 час. в 2%-ный р-р I в абс. эфире. С отфильтровывали, высушивали при $\sim$ 20° (2 час.) и при 110° (2 час.). При обработке С I происходит метилирование COOH-групп, дающих сложные эфиры, и фенольных групп, дающих простые эфиры. Дальнейшая обработка этих эфиров HJ позволяет определить общее кол-во метоксигрупп. Сложные метиловые эфиры легко гидролизуются к-той, поэтому, определяя содержание метоксигрупп до и после омыления, удалось определить содержание COOH и фенольных групп. 1,4-хиноидные группы взаимодействуют с I с образованием гетероциклич. пиразольных колец, при этом один атом N присоединяется к каждому атому О хиноидной группы. По определению восстановленного N рассчитывали кол-во О в хиноидной форме. Общее содержание О в саже колеблется от 0,37 до 11,63%. 18% от общего О находится в форме 1,4-хинона, О в COOH-группах в печных сажах составляет 5%, в канальных 9%, в типографских 8—9%. Независимо от общего содержания О существует постоянное отношение между карбоксильным и фенольным О. На каждые 3,2 атома карбоксильного О приходится 1 атом фенольного. Наличие карбоксильного О подтвердилось декарбоксилированием. Образец С нагревали с хинолином в присутствии катализатора и по кол-ву выделившейся CO_2 рассчитывали содержание COOH-групп. Присутствие О в 1,4-хиноидной форме подтвердилось р-цией восстановления с Na бораном и каталитич. гидрогенизацией. В последнем случае Н присоединялось вдвое больше, чем при восстановлении с Na бораном. Это связано с гидрогенизацией ядра. Ни один из примененных методов

не позволил идентифицировать весь O, присутствующий в C. И. Ходжаева

9944. Маточные смеси из латекса и глин. Часть I. Описание и приготовление. Жиже, Липонский (Mélanges — maîtres de caoutchouc et d'argiles. I-e partie. Description et preparation. Giger G., Liponski M.), Rev. gén. caoutchouc, 1957, **34**, № 5, 473—477, 494, 499, 501, 503 (франц.; рез. англ., нем., исп., итал.)

Описан способ изготовления латексных маток путем введения в свежий натуральный латекс водн. дисперсии красной глины и совместной коагуляции смеси. Сравнительное изучение красной, белой, желтой и серой глин Вьетнама и Камбоджи показало преимущество красной глины, состоящей из 73% каолинита и 23% гидрата окиси Fe и отличающейся от других отсутствием кварца и высокой дисперсностью элементарных частиц (до 0,02 μ). Для защиты от содержащихся в глине минер. солей Fe и Mn в латексную смесь в виде дисперсий добавляют до 2% комплексообразующих антиоксидантов: «4010» (Байер), «DPPD» и DNPD (Эджерайт белый). Содержание глины в смеси лимитируется консистенцией смеси, максим. кол-во глины — 200 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука. Ю. Марголина

9945. Теория вулканизации каучука и ускорители вулканизации. Цуруги (ゴムの加硫と加硫促進剤の理論. 劔實夫), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1957, **30**, № 5, 364—374 (японск.)

Обзорная статья. Д. С.

9946. Действие окислов металлов в качестве активаторов вулканизации натрий-бутадиенового каучука. Фельдштейн М., Орловский П., Догадкин Б., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 6, 917—926

См. РЖХим, 1957, 72801. И. Т.

9947. Автоматизация в резиновой промышленности. Лангтон (Automation in the rubber industry. Langton N. H.), Process Control and Automat., 1957, **4**, № 3, 78—84 (англ.)

Рассматриваются проблемы и возможности комплексной автоматизации в резиновой пром-сти. Внедрение автоматизации затруднено по экономич. причинам (необходимость замены значительной части оборудования) и вследствие физич. свойств сырья. При приготовлении резиновой смеси на вальцах возможна автоматизация дозирования и загрузки ингредиентов в заданной последовательности при помощи электронных приборов. Зазор между вальцами может автоматич. регулироваться по нагрузке двигателя или по давлению на валки. Для регулирования т-ры при вальцевании рекомендуется электронный регулятор, управляющий подачей охлаждающей воды или пара. Для измерения толщины ленты при каландровании применяют радиоактивные, ультразвуковые или электромагнитные толщиномеры. Предлагается регулировать скорость роторов смесителей, а также автоматизировать работу загрузочных устройств. Для регулирования т-ры на шприц-машинах применяют высокочувствительные малоинерционные термопары с электронными регуляторами. Работа регуляторов автоматически корректируется емкостными микрометрами, измеряющими размеры выходящих изделий. Контроль за загрузкой шприц-машин можно осуществить при помощи фотоэлементов. При прорезинке тканей измеряется толщина слоя, а также регулируется расположение ткани относительно резины (с использованием фотоэлементов). Нарезкой заготовок для автопокрышек управляет фотоэлемент, что обеспечивает большую скорость (несколько заготовок в секунду) и поддержание заданной длины заготовок с точностью до 1 *мм*. Для определения оптимума вулканизации предлагается использовать зависимость коэф. потерь в резине от степени ее вулканизации. Непрерывное измерение этой величины возможно при помощи куметра. В. Александр

9948. Улучшенное регулирование температуры валков каландра с помощью паро-водяного смесительного вентиля.— (Bessere Konstanz der Kalanderwalzen-Temperaturen durch Verwendung von Dampf-Wasser-Mischventilen.—), Bayer-Mitt. Gummi-Ind., 1955, № 21, 27—29 (нем.)

Регулируемые кол-ва пара подаются через форсунку в камеру, где он смешивается с водой. Во второй камере измеряется т-ра смеси, которая подается во внутреннюю полость валков каландра. М. Хромов

9949. О тяговой способности клиновидных резинотканевых ремней. Горелик Б. М., Соколовская Ф. М., Каучук и резина, 1957, № 3, 24—28

Исследовали тяговую способность и долговечность клиновидных ремней (Р) кордшнуровой и кордтканевой конструкции сечений Б (17 × 10,5) и В (22 × 13,5). Передаточное число 1 : 1, окружная скорость до 20 *м/сек*. Степень тяги $\varphi = P/(T_1 - T_2)$ (P — полезное окружное усилие, T_1 и T_2 — соответственно натяжения ведущей и ведомых ветвей) и величина скольжения не зависят от скорости Р в диапазоне скоростей 10—20 *м/сек*. С повышением натяжения Р увеличивается как передаваемое окружное усилие, так и величина скольжения. При этом кордшнуровые Р имеют значительно меньшее (в 2—3 раза) относительное скольжение, чем Р кордтканевые. Увеличение жесткости Р приводит к увеличению передаваемого окружного усилия, однако этого увеличения жесткости следует добиваться за счет применения высокомодульных материалов в несущем слое Р. Увеличение натяжения вдвое сокращает долговечность Р в 4 раза. Приведенные в ГОСТ 1284—45 рекомендации по выбору мощности для Р сечения В несколько занижены. Р. Торнер

9950. Крепление резины к металлу посредством десмодура. Крепление резиновых смесей к гладкой металлической поверхности.— (Beitrag zur Gummi-Metallbindung mit Desmodurr. Bindung von Kautschuk-Mischungen auf glatten Metallflächen.—), Bayer-Mitt. Gummi-Ind., 1956, № 24, 18—19 (нем.)

Описывается способ привулканизации резин к металлич. поверхности с помощью р-ров десмодура R и хлоркаучука. 100 *г* десмодура R смешивают с 15 *г* хлоркаучука (пергут S40 или пергут S90), растворенного в 85 *г* сухого толуола. Смесь (I) может храниться длительное время в закрытом сосуде. Для привулканизации буна S, пербунана и полихлорбутадиена I наносят тонким слоем на металлич. поверхность, предварительно очищ. от окиси и жира. Высушенная не менее 1 часа поверхность может сохраняться в течение 2-х дней. Наложение на поверхность резиновых смесей и их вулканизацию производят обычным способом. При креплении НК и бутилкаучука после первой промазки наносят слой одного десмодура R или применяют I с повышенным содержанием последнего (3 ч. десмодура и 1 ч. 15%-ного р-ра хлоркаучука в толуоле). М. Хромов

9951. Применение в качестве красок низкомолекулярных полимеров каучукогенов. I. (合成塗料としてのラバー. レジン. 1), ラバーダイジェスト, Раба дайдзэсуто, Rubber Digest, 1957, 9, № 1, 87—96 (японск.)

Популярная статья. Ю. Ермаков

9952. Регенерация отходов силиконовых эластомеров. Риольфо (La régénération des déchets d'élastomères silicones. Riolfo René), Rev. gén. caoutchouc, 1957, **34**, № 4, 352—354 (франц.), 393—394 (англ.), 400—401 (исп.), 398, 405 (рез.; нем., итал.)

Отходы силиконовых эластомеров, сортированные по типам, нагревают при 200—300°, при ограниченном доступе воздуха (40—50%) в металлич. сосудах, герметически закрываемых после удаления газообразных продуктов регенерации. Длительность процесса зависит от т-ры и составляет 16 час. при 200° и 1,5 часа при 250°; при 300° процесс идет очень быстро, но неравномерно. Охлажденные продукты регенерации при обработке на вальцах в течение нескольких минут превращаются в клейкие, однородные и гладкие пластины, которые легко смешивают с силиконовыми эластомерами того же типа. Смеси обладают повышенной клейкостью и меньшим «нервом». Силиконовые эластомеры, подвергавшиеся после вулканизации повторному нагреванию, не регенерируются. Ю. Марголина

9953. Лаборатория каучука фирмы «Farbenfabriken Bayer A-G» в Леверкузене.— (Das Kautschuk-Laboratorium der Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft Leverkusen.—), Bayer-Mitt. Gummi-Ind., 1955, № 21, 2—7; № 22, 2—4; 1956, № 23, 2—6 (нем.)

Описывается испытательное отделение лаборатории каучука, состоящее из участков изготовления резиновых смесей, их вулканизации, статич. и динамич. испытаний и испытания резин на старение.

Описывается лаборатория для определения электрич. свойств резин. В лаборатории, имеющей кондиционирование воздуха, определяются: пробивная прочность при 150 *кв* переменного тока и 200 *кв* постоянного тока при т-рах 20—200°, электросопротивление при т-рах —150—300° в диапазоне от 10^{-2} до 10^{14} *ом*, фактор потерь и диэлектрич. постоянная в диапазоне частот 50—100 *гц* при напряжениях до 120 *кв* и т-рах —150—200°.

Кратко рассматриваются различные методы испытания корда и определения прочности связи его с резиной. В частности, для динамич. испытаний корда применяют: валяльную машину (нить подвергается продольным обратимым эластич. деформациям), машину для испытания корда на усталость (нить огибает на 180° тонкий стержень и совершает возвратно-поступательные движения), машину для перетирания нитей и прибор для испытания корда на сопротивление ударному нагружению. Для определения прочности связи корда с резиной используются: машина, где из резинового образца посредством динам. знакопеременного нагружения выдергиваются одновременно 24 нити, и машина, где испытывается на знакопеременный изгиб при кручении надутый воздухом резиновый цилиндр, имеющий на поверхности привулканизованные кордные нити. М. Хромов

9954. Испытания на растяжение при высоких и низких температурах.— (Mitteilungen aus unserer Prüfabteilung. Der Zugversuch: Prüfung bei hohen und tiefen Temperaturen.—), Bayer-Mitt. Gummi-Ind., 1955, № 21, 8—15 (нем.)

Описывается методика испытания резин на растяжение при т-рах от —60 до +200°. Термостатирование испытываемых кольцевых образцов осуществляют посредством воздушной камеры, движущейся вместе с нижним зажимом динамометра. Приведены кривые растяжения резин из Буна SS и Буна S, полученные при различных т-рах. С увеличением т-ры прочность уменьшается, а относительное удлинение возрастает и при т-рах наиболее резкого изменения прочности проходит через максимум. У Буна SS при —20° напряжение в зависимости от деформации изменяется по кривой с минимумом. М. Хромов

9955. Измерение твердости. (Часть 1, 2).— Mitteilungen aus unserer Prüfabteilungen. Beiträge zur Härtemessungen (1., 2. Teile).—), Bayer-Mitt. Gummi.-Ind., 1956, № 23, 7—13, № 24, 7—12 (нем.)

Рассматриваются методы определения твердости резин и эбонита при т-рах от —50 до +200°: твердость по Бринелю, немецкий стандартный метод определения мягкости (DIN 53503), твердость по Шору A, C, D. Для повышения точности определения необходимо контролировать форму наконечника, толщину испытываемого образца и ее однородность. Приведена зависимость твердости от т-ры для резин из Буна S3 и Буна SS. Твердость с повышением т-ры до 120° уменьшается. Обсуждается связь между твердостью и модулем. Сравниваются данные твердости по Шору и по методу DIN 53503. Рассматривается зависимость показателя твердости от времени вдавливания наконечника, которое принимается при испытаниях равным 1—5 сек. М. Хромов

9956 П. Способ получения сополимеров (Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 948088, 30.08.56

Способ получения сополимеров с мол. в.> 20000 и йодным числом 55—175 состоит в том, что изобутилен сополимеризуют с сопряженными диолефинами, содержащими 5—8 атомов С (напр., с изопреном) при т-ре от 0° до —164° в присутствии катализатора Фриделя—Крафтса, в р-рителе с низкой т-рой замерзания. Отличие способа состоит в том, что исходная смесь содержит 29—150 вес. ч. диолефина с чистотой, соответствующей ⩾ 99 мол.%, на 100 вес. ч. изобутилена. В качестве катализатора применяют р-р комплексного соединения эфира с $ZrCl_4$ в р-рителе с низкой т. плавления. А. Казакова

9957 П. Термопластические композиции и способ их приготовления (Compositions thermoplastiques et leur procédé de préparation) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Франц. пат. 1105240, 29.11.55 [Rev. gén. caoutchouc, 1956, **33**, № 5, 486 (франц.)]

Для улучшения свойств НК или СК невулканизованный каучук смешивают со смолоподобным сополимером бутадиена с 75—95 вес.% метилметакрилата (получение сополимера описано). Усиливающее действие сополимера особенно сказывается в случае НК. Сополимер заменяет сажу при изготовлении подошв. Я. К.

9958 П. Способ и оборудование для изготовления формовых изделий из каучука и каучукоподобных материалов. Бертон (Method and apparatus for producing moldable rubber of rubber like articles. Burton Walter E.). Пат. США 2745139, 15.05.56

При изготовлении небольшого кол-ва изделий применяют гипсовые формы (Ф), внутренняя полость которых изготовляется по восковым моделям. По затвердевании гипса Ф нагревают и воск вытекает из ее внутренней полости. В полученную таким образом Ф укладывают куски сырой смеси. Ф снаружи обкладывают слоем такой же смеси или листом эластичного материала и вставляют в цилиндрич. стакан, стенки которого снабжены нагревательными устройствами (паровой рубашкой и т. п.) Стакан с вставленной в него формой устанавливают на прессующее приспособление и Ф сжимают между двумя цилиндрич. вкладышами, вставленными в стакан с обоих концов. По окончании вулканизации гипсовую Ф вынимают из стакана и для извлечения готового изделия разбивают. Р. Торнер

См. также: Латексные покрытия 9891. Хлоркаучук 8398, 8401, 8407, 8411, 8435. Полиизопрен 10194. Нитрильный омыленный каучук 10150. Полиизобутилен, механич. деструкция 10162. Полиуретаны 10180, 10182. Kel-F действие излучения 10203. Газопроницаемость 10168. Свойства каучуков при динамич. сдвиге 10183. Фотоэластич. коэф. 9874. Набухание, влияние на прочность 10187. Пластификатор 9857. Уплотнители 8394. Защита от коррозии 8407. Гуттаперча 10215. Клеи 9874

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *В. А. Деревицкая*

9959. **Новые волокна на основе изотактических полимеров. Натта** (New fibres from isotactic polymers. Natta G.), Skinner's Silk and Rayon Rec., 1957, **31**, № 3, 282, 284 (англ.)

Популярное изложение лекции проф. Натта об изотактич. полимерах, прочитанной в Манчестерском ун-те. Используя в качестве катализатора в основном $TiCl_3$, Натта получил двенадцать полимеров в изотактич. и синдотактич. форме с выходом > 85%.

А. Волохина

9960. **Расслаивание раствора смеси поливинилового спирта и его производных. Мори, Танака** (ビニロンの混合紡系における脱混合現象について. 森昇, 田中毅), **纖維學會誌**, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Inds, Japan, 1957, **13**, № 3, 130—134 (японск.; рез. англ.)

Исследованы условия расслаивания р-ров смеси поливинилового спирта с поливинилформалем, частично омыленным поливинилацетатом или поливинилцианоэтиловым эфиром. На расслаивание влияет характер заместителя в углеродной цепи, степень замещения и соотношение полимеров в смеси. Свойства волокон, полученных из смеси полимеров, напр. накрашиваемость и форма поперечного сечения, зависят от степени расслоения смеси в волокне.

А. Пакшвер

9961. **Вязкость расплава найлона-6. Мукояма, Такэгава** (ナイロン 6 の溶融粘度. 向山鋭次, 竹川昭夫), **東洋レーヨン株式會社集報**, Тоё рэён кабусики кайся сюхо, Scient. Repts Toyo Rayon Co., 1957, **12**, № 2, 42—47 (японск.; рез. англ.)

Вязкость расплава найлона-6, тщательно освобожденного от водорастворимых примесей, определяется ф-лой: $\lg \eta = k \lg M$, где η — вязкость и M — мол. вес полимера. Вязкость полимера, содержащего водорастворимые в-ва, зависит от мол. веса и содержания водорастворимых в-в. Распределение по мол. весам также влияет на вязкость расплава. Исследования проводили в вискозиметре для расплава с коаксиальными цилиндрами.

А. Пакшвер

9962. **Усовершенствование процесса производства искусственного шелка по методу Бемберга. Муиаката** (ベンベルグ人絹製造法の改良. 宗像英二), **化學と工業**, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1953 6, № 5, 204—205 (японск.)

9963. **О ксантогенировании щелочной целлюлозы. Маттес** (Über die Sulfidierung der Alkalizellulose. Matthaes W.), Kolloid-Z., 1957, **153**, № 2, 178—179 (нем.)

Предложен способ получения вискозы путем разбавления щел. целлюлозы р-рителем уже в процессе ксантогенирования, причем при добавлении р-рителя конц-ию NaOH в массе уменьшают до величины < 12% только после того, как достаточно прошел процесс сульфидирования и разрушена структура целлюлозы. Напр., 240 *кг* щел. целлюлозы, содержащей 31% α-целлюлозы, 16,5% NaOH, со степенью полимеризации 310, после предсозревания при 30°, вносят без предварительного охлаждения в аппарат с мешалкой, обрабатывают 5 мин. 35% CS_2, прибавляют в течение 10 мин. р-р NaOH (100 *г/л*) и в течение 20 мин.— воду до получения вискозы с содержанием 8% α-целлюлозы и 6,3% NaOH, поддерживая т-ру 30—25°, и получают свободную от волокон, хорошо фильтрующуюся вискозу.

Ю. Вендельштейн

9964. **Быстрая сушка волокон инфракрасными лучами. I. Сушка штапельного жгута инфракрасными лучами. Окамура, Фудзимото** (赤外線による纖維の迅速乾燥. 第1報. 熱線型赤外線によるスフトウの乾燥. 岡村勳, 藤本枝太), **材料試驗**, Дзайрё сикэн, J. Japan. Soc. Test. Mater., 1957, **6**, № 40, 42—45 (японск.; рез. англ.)

При сушке жгута волокон с общим титром 290 000 денье и элементарным титром 1,5 денье и начальной влажностью 180% ИК-лучами вместо тока нагретого воздуха скорость сушки возрастает в 15 раз, а время сушки в целом сокращается в 50 раз. При этом методе сушки возрастает отношение разрывной прочности и прочности волокна с петлей в сухом и мокром состоянии. С увеличением напряжения электрич. тока скорость сушки возрастает: за 5 час. при напряжении 180 *в* жгут высыхает до 40%, а при 200 *в* до ~ 10%. Коэф. использования тепла уменьшается прямо пропорционально содержанию влаги в волокне. Скорость сушки (в % в сек) при содержании влаги в волокне 120% равняется 11 при напряжении 210 *в*, 9 при напряжении 200 *в* и 8 при напряжении 180 *в*. При низкой влажности скорость сушки волокон ИК-лучами (200 *в*) равна 55%/мин., а в токе горячего воздуха при 100° 3,78%/мин., при 85° 2,7%/мин., при 60° 1,27%/мин.

А. Пакшвер

9965. **Белковые волокна. Травничек** (Chemoproteinová vlákna. Trávníček Zdeněk), Textil (Českosl.), 1957, **12**, № 3, 109 (чешск.)

Достоинства и недостатки белковых волокон, в частности зеинового волокна викара. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 64944.

Л. Песин

9966. **Поливинилхлорид. XXIII. Некоторые виды химических обработок для предотвращения термоусадки волокон из поливинилхлорида. XXVII. Термоусадка волокон из поливинилхлорида (2). Имото** (ポリビニルクロライドに關する研究. 第23報. 純 PVC 纖維の熱收縮防止處理について. 第 報純 PVC纖維の熱收縮について. その 2. 井本立也), **纖維學會誌**, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1955, **11**, № 8, 440—445 (японск.; рез. англ.)

XXIII. Для предотвращения термоусадки волокон из поливинилхлорида, спряденных из р-ра в тетрагидрофуране с последующей вытяжкой в несколько раз, предлагается применять хим. обработки NH_3, $NaNH_2$, формалином и др. Эти обработки являются эффективными лишь для невытянутого волокна. Их эффективность уменьшается в ряду: (формалин + NaOH) > (формалин + HCl) > (аммиак + $ZnCl_2$) > формалин > амид натрия > аммиак > пар > водн. NaOH > только нагревание.

XXVII. Скорость усадки волокон из поливинилхлорида измерялась фотографич. способом с помощью спец. камеры. Процессы усадки можно разделить на 2 вида: первый происходит при более высокой т-ре, а второй при более низкой, чем т-ра перехода второго рода. Чем больше вытяжка волокна, тем меньше скорость усадки в области низких т-р и больше в области высоких т-р. Энергия активации процесса вытяжки этих волокон линейно зависит от степени вытяжки. Сообщение XXI см. РЖХим, 1957, 27072.

А. Волохина

9967. **Полиакрилонитрильное волокно волькрилон. Рудольф** (Einiges über die Polyacrylnitrilfaser «Wolcrylon». Rudolph Lothar), Textil-Rundschau, 1957, **12**, № 5, 267—270 (нем.)

Приведены основные свойства полиакрилонитрильного волокна волькрилон, выпускаемого в ГДР: физ.-мех. показатели волокна в сухом и мокром состоянии, форма микросреза, кривые деформации волокна при изменении нагрузки, условия переработки на шерстепрядильных машинах. К недостаткам волокна относится его хрупкость (разрывная прочность с петлей равна всего 19%), а также значительная способность поглощать грязь (из-за сильной электризации). Обсуждаются возможности применения волокна волькрилон в различных отраслях текстильной пром-сти.

А. П.

9968. Исследование акриловых синтетических волокон. XXIII, XXIV. Катаяма XXV. Об окрашиваемости. Катаяма, Сакаба (マクリロニトリル系合成繊維に關する研究. 第23報, 第24報. 片山將道. 第25報. 染色性について. 片山將道, 坂場謙二), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind. Japan, 1956, 12, № 10, 704—719; № 11, 809—814 (японск.; рез. англ.)

XXIII. При изучении механич. свойств волокон полимеров акрилонитрила (I) и его сополимеров установлено, что прядение р-ра полимера в диметилформамиде в бутанол при $\eta_{sp}/C = 0{,}075$ (1 *г* полимера/1000 *мл* диметилформамида при 30°) позволяет получить высокопрочное волокно (3 *г/денье*), с другими свойствами, близкими к свойствам орлона и акрилана.

XXIV. При изучении хим. свойств волокон из полимера I и его сополимеров установлено, что HNO_3 является белящим агентом для указанных волокон; волокно из сополимера I и акрилоамида, обработанное HCl (> 20%), окрашивается кислотными красителями; волокно из сополимера I и акриловой к-ты, обработанного аминами, хорошо окрашивается кислотными красителями.

XXV. Изучалась абсорбция кислотных, основных и дисперсионных красителей волокнами из полимера акрилонитрила (I) и его сополимера с акрилоамидом (II). Установлено, что сродство к основным красителям повышается при сополимеризации I с II; радикалы — NH_2, —NHR в молекуле красителя повышают абсорбцию красителя; волокно из сополимера I и II, обработанное HCl, хорошо окрашивается кислотными красителями, но по сравнению с другими окрашенными волокнами обладает пониженной устойчивостью к стирке. Часть XXII см. РЖХим, 1957, 67639. А. Роговина

9969. Тонкое строение и термостойкость химических волокон. Зиппель (Faserfeinbau und Beständigkeit der Chemiefasern gegen Wärme bzw. Röntgenstrahlung. Sippel A.), Textil-Praxis, 1955, 10, № 11, 1131—1133 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведены эксперим. данные, характеризующие уменьшение степени полимеризации (СП) полиакрилонитрильного волокна при нагревании при 140°, которое прямо пропорционально времени. Деструкция наблюдается только в среде воздуха, в бензине СП не снижается. Для характеристики термостойкости волокон вводится константа m_0, являющаяся отношением скоростей снижения разрывной прочности и СП данного волокна при нагревании. Величина m_0 характеризует число разорванных связей в молекуле. Для диацетатного шелка при нагревании на воздухе $m_0 = 240$, в вакууме $m_0 = 400$, при облучении рентгеновскими лучами $m_0 = 125$. Таким образом, разрыв связей под действием рентгеновского облучения происходит значительно сильнее. Приведены значения m_0 для различных целлюлозных и синтетич. волокон, подвергавшихся облучению или нагреву на воздухе и в вакууме. Наименьшая термостойкость у полиамидных волокон из поликапроамида. Для них $m_0 = 80—150$, при облучении УФ-лучами, при нагревании на воздухе при 140° $m_0 = 130—140$ и уменьшается после 70 час. нагревания до 10—30, и при нагревании в вакууме до 10. А. Пакшвер

9970. Волокно из поливинилхлорида (XI). Влияние вытяжки на устойчивость волокна к свету. Йосиока (ポリ鹽化ビニール纖維の製造. 第11報. 纖維の耐光性に及ぼす延伸の影響. 吉岡民雄), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1955, 11, № 10, 601—606 (японск.; рез. англ.)

Изучалась устойчивость к свету поливинилхлоридных волокон с различной степенью вытяжки. Разрывная прочность и удлинение понижаются с увеличением продолжительности облучения и зависят от степени вытяжки волокна. Падение прочности волокна при высоких вытяжках больше, чем при малых; падение удлинения, наоборот, больше у волокон с малой степенью вытяжки. Разница в прочности и удлинении волокон с различной степенью вытяжки уменьшается с увеличением продолжительности облучения. Часть X см. РЖХим, 1957, 53046. А. Роговина

9971. Загрязнение гидратцеллюлозных волокон. Бандель (Über die Anschmutzung von Zellulosehydratfasern. Bandel Werner), Melliand Textilber., 1957, 38, № 6, 648—653 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Различная способность загрязняться имеет особенно большое значение при выборе типа волокна для изготовления ковров. Гидратцеллюлозные волокна обычно отличаются большой склонностью к загрязнению и поэтому редко применяются для изготовления ковров. Гидратцеллюлозное волокно типа Флоксан с круглым поперечным срезом загрязняется значительно меньше. Наиболее прочно удерживается грязь на волокнах с изрезанным срезом или на волокнах, содержащих большое кол-во жировых (замасливающих) в-в. Обычные препарационные средства не изменяют грязеемкости волокна, но обработка волокон рядом спец. средств, сглаживающих поверхность волокон, снижает их способность удерживать грязь. К таким в-вам относятся соединения, содержащие SiO_2 или Al_2O_3, а также препараты под названием Применит, Ювенон, Лудокс, Солтекс. При круглом срезе и гладкой поверхности волокон ковер легче чистится. А. Пакшвер

9972. Экспериментальные данные о поперечном распределении упорядоченных участков в целлюлозных волокнах. Маршессо, Хаусмон (Experimental evaluation of the lateral-order distribution in cellulose. Marchessault R. H., Howsmon J. A.), Text. Res. J., 1957, 27, № 1, 30—41 (англ.)

Приведенные различными авторами и определенные разными методами данные о содержании некристаллич. фазы в целлюлозных волокнах колеблются в широких пределах: для хлопка от 6—8% по гидролизному методу до 40% по плотности, для высокопрочного вискозного шелка от 27—31% по гидролизному методу до 40% по плотности, для высокопрочного вискозного шелка от 27—31% по гидролизному способу до 60—61% по рентгенографич. методу. Такой же разброс данных наблюдается и для «доступной» фракции в волокнах. Авторы обозначают через $\overline{O} = OH_c/HO_t$ — степень упорядоченности структуры, где OH_c — число водородных связей в целлюлозе, а OH_t — возможное число водородных связей в полностью кристаллич. целлюлозе. Предполагается, что по поперечному сечению волокна величина $\overline{O}$ изменяется по законам статистич. распределения. Измерены поперечное набухание волокон в р-рах NaOH различной конц-ии и теплоты набухания волокон в р-рах NaOH возрастающей конц-ии. Из полученных данных построены дифференциальные кривые распределения $dQ/d\overline{O}$ с изменением конц-ии NaOH в р-ре щелочи. Полученные данные сопоставлены с хим. методами определения «доступности волокна» по процентам связанной HCOOH при различных т-рах. А. Пакшвер

9973. Идентификация искусственных и синтетических волокон. Химстра (Het identificeren van half-en geheel synthetische vezels. Hiemstra K.), Chem. courant, 1956, 55, № 1768, 129—130, 133—136; Textiel — ind., 1956, 36, № 7, 290—294 (гол.)

Обзор методов идентификации волокна вискозного (I), I, пропитанного синтетич. смолами, ацетатного, белкового, полиамидного, полиэтилентерефталатного, поливинилхлоридного, полиакрилонитрильного, из сополимеров винилхлорида с акрилонитрилом и винил-

хлорида с винилиденхлоридом. Приведена схема систематич. качеств. микроскопич. анализа синтетич. волокон. Л. Песин

9974. **Смесь хлопок — вискозный штапель. Потери, претерпеваемые хлопком, обрабатываемым по методу с основным хлористым цинком. Полес, Делла, Джованна** (Mischie cotone — fiocco viscosa: Perdite subite dal cotone con il metodo al cloruro di zinco basico. Poles G., Della Giovanna A.), Tinctoria, 1956, 53, № 12. 524—527 (итал.)

Сравнение методов, применяемых для колич. отделения вискозного штапеля от хлопка. Описана методика анализа с H_2SO_4, цинкатом натрия, NaOH, $Ca(CNS)_2$, основным хлористым цинком. Рекомендован точный, скорый и удобный для выполнения в лаборатории метод, с основным хлористым цинком. Д. Кантер

9975. **Научно-исследовательская лаборатория фирмы Дюпон, предназначенная для разработки методов технического применения химических волокон.—** (Du Pont's industrial products research laboratory.—), Fibres, 1957, 18, № 6, 185—187 (англ.)

Приведено подробное описание крупной исследовательской лаборатории фирмы Дюпон для разработки методов технич. применения хим. волокон, напр. для применения в кордной пром-сти. изготовления фетра, упрочнения изделий из пластмасс, подшипников, бумаги, изготовления пропитанных технич. тканей и т. п. Штат лаборатории 160 человек, из которых 40 — технич. специалисты. Общая площадь лаборатории ~ 3600 $м^2$. Лаборатория оборудована спец. приборами для испытания корда и различных технич. изделий, в которых используются хим. волокна. А. Пакшвер

9976. **Новые волокна. Гров, Кэзи, Водоник** (Fibers. Grove R., Casey R., Vodonik J.), Industr. and Engng Chem., 1957, 49, № 9, 1599—1603 (англ.)

Обзор свойств и применения новых хим. волокон, напр., волокна из линейного полиэтилена, которое благодаря низкой цене, высокой прочности и стойкости на истирание особенно пригодно для технич. целей. В США повысилось внимание к волокнам из поливинилхлорида. Перечислены различные области применения хим. волокон для получения фильтровальных материалов, технич. тканей, нетканных изделий, прокладок в пластмассах, приводных ремнях. Библ. 80 назв. А. Пакшвер

9977 П. **Производство искусственных волокон** (Production of artificial filaments and fibres) [American Patents Corp.]. Англ. пат. 727317, 30.03.55

Для получения искусств. целлюлозного волокна с повышенной прочностью в мокром и сухом состояниях в целлюлозу или ее производное до или во время формования вводят не менее одного жирового в-ва (ЖВ), состоящего из одной или нескольких ненасыщ. жирных к-т, молекулы которых имеют $\geqslant 3$ (лучше $\geqslant 4$) двойных связей между атомами С. Часть ЖВ можно добавлять в р-р целлюлозы или ее производного перед прядением. ЖВ можно ввести в искусств. целлюлозные волокна также после их формования. ЖВ прочно закрепляются в волокне и не экстрагируются р-рителями. Целлюлозный материал или сформованное волокно можно обрабатывать р-ром или водн. эмульсией ЖВ. При приготовлении водн. эмульсии ЖВ желательно избегать применения мыла и других водорастворимых эмульгаторов. Для получения водн. эмульсии можно применять природную или искусств. дегру, полученную из рыбьего жира. Дегра сама может быть использована в качестве ЖВ. Можно применять также рыбий жир или жир морских животных, как напр. китовый, тюлений, или тресковый, а также тунговое, репсовое или льняное масло или ненасыщ. жирные к-ты, выделенные из этих масел. Кол-во вводимого ЖВ может колебаться от 0,1% от веса целлюлозы до полного насыщения. Напр., листы целлюлозы погружают на 1 час в пресс-ванну, в которой циркулирует водн. эмульсия китового жира. После отжима кол-во адсорбированной эмульсии составляет 100% от веса целлюлозы. Затем листы целлюлозы высушиваются и выдерживаются в течение нескольких дней или месяцев, после чего они пригодны для произ-ва вискозных волокон. Перед получением вискозы листы целлюлозы промывают кипящей водой или слабым р-ром щелочи, отжимают и сушат. ЖВ можно вводить также в щел. целлюлозу или ксантогенат целлюлозы путем их пропитки. Пропитанная ЖВ целлюлоза пригодна также для произ-ва волокна по медно-аммиачному, ацетатному и нитратному методам. ЖВ можно добавлять к эфирам целлюлозы при растворении их в ацетоне или другом р-рителе. ЖВ можно вводить и в древесную массу перед формованием целлюлозных листов, напр. в рафинер. А. Волохина

9978 П. **Способ получения вискозы, пригодной для формования волокна. Торке, Маттес** (Verfahren zur Herstellung einer für die Kunstfasererzeugung geeigneten Viskose. Torke Erich, Matthaes Werner) [Phrix-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 953341, 29.11.56

Щелочную целлюлозу (I) получают путем мерсеризации целлюлозы расчетным кол-вом щелочи с конц. 240 *г/л* NaOH. Затем без отжима I подвергают предсозреванию для снижения степени полимеризации до заданной величины и ксантогенируют при 27—31°. Получается вискоза с соотношением NaOH: целлюлоза < 1, пригодная после созревания и фильтрации для формирования волокна. Напр., 1 *кг* обычной еловой сульфитной целлюлозы (88,5% α-целлюлозы) мерсеризуют в измельчителе 3200 *мл* щелочи (240 *г/л*) при 34°. При той же т-ре I подвергают предсозреванию в течение 17 час., после чего охлаждают до 27° и ксантогенируют 270 *мл* CS_2 в течение 50 мин. При этом т-ра поднимается до 31°. Ксантогенат растворяют в течение 15 мин. в 5300 *мл* холодной воды и получают вискозу с вязкостью 25 сек. и фильтруемостью KW-46, содержащую 8% α-целлюлозы и 7% NaOH. Если применять низковязкую целлюлозу, I можно не подвергать предсозреванию и весь процесс вести непрерывно. А. Пакшвер

9979 П. **Способ регенерации осадительной ванны, содержащей ацетат калия и уксусную кислоту, применяемую для формования ацетатного волокна по мокрому способу. Кланн, Хартли, Хотон** (Verfahren zur Chemikalienrückgewinnung aus wäßrigen, Kaliumacetat und Essigsäure enthaltenden, verbrauchten Spinnbädern, wie sie bei der Kunstseidenherstellung nach dem Naßspinnverfahren von Celluloseacetat anfallen. Clunn Leslie, Hartley George Anthony Rathbone, Haughton Charles Osburne) [Conrtaulds Ltd]. Пат. ФРГ 939107, 16.02.56

В пат. ФРГ 937970 (РЖХим, 1957, 103309) описан мокрый способ формования волокон из р-ров сложных и простых эфиров целлюлозы, в особенности ацетата целлюлозы, в водн. осадительной ванне, содержащей CH_3COOK (I) и 50—250 *г/л* CH_3COOH (II). В данном патенте предложен способ регенерации этой осадительной ванны, отличающийся тем, что часть ванны периодически или непрерывно удаляют и к ней добавляют I в кол-ве, достаточном для образования двойного соединения $CH_3COOH \cdot CH_3COOK$, выпадающего в осадок. Осадок отделяют от маточного р-ра и нагревают до 320° для отгонки II. Маточный р-р разделяют

на две части. Первая часть, содержащая I в кол-ве, равном конц-ии этой соли в осадительной ванне, поступает в осадительную ванну. Вторую часть маточного р-ра направляют в испаритель, в котором отгоняется разб. водн. р-р II и выделяется твердый I. Этот I смешивают с остатком, образовавшимся после разложения двойного соединения, и добавляют к отобранной части осадительной ванны. Напр., из осадительной ванны состава 15% II, 40% I и 45% H_2O (III) отбирают 742 ч. ванны, содержащей 111 ч. II, 297 ч. I и 334 ч. III в смеситель, в котором уже находится 400 ч. I, 7 ч. II и 23 ч. III. Смесь в мешалке нагревают до 90° для растворения I. Нагретый до 90° р-р, содержащий 118 ч. II, 697 ч. I и 357 ч. III, поступает в кристаллизатор, в котором охлаждается до 25°. При этом выделяются кристаллы двойного соединения $CH_3COOH \cdot CH_3COOK$, отделяемые затем в центрифуге. При центрифугировании получают 812 ч. фильтрата (содержащего 13 ч. II, 482 ч. I и 317 ч. III) и 360 ч. влажных кристаллов состава: 115 ч. II, 215 ч. I и 40 ч. III. Далее влажные кристаллы поступают в аппарат для разложения, в котором нагреваются до 320° для отгонки II. Выделяющийся водн. р-р II конденсируется. Конденсат, состоящий из 100 ч. II и 40 ч. III, используется для приготовления осадительной ванны. Маточный р-р, оставшийся после отделения двойного соединения, делят на две части. Первая часть (495 ч.) состава 297 ч. I (равная конц-ии I в отобранной осадительной ванне), 9 ч. II и 189 ч. III, поступает в разбавитель, в котором находится 107 ч. 2%-ной II, полученной из второй части маточника. Из разбавителя смесь поступает далее в осадительную ванну. Вторая часть маточного р-ра (317 ч.) направляется в смеситель, где после нагревания отгоняется разб. II состава 2 ч. II и 105 ч. III. П. Черкасская

9980 П. Способ и аппарат для придания извитости синтетическим волокнам. Вандамм, Руйе (Method and apparatus for producing crinkled yarn. Vandamme Louis, Rouyer Louis) [Moulinage et Retorderie de Chavanoz]. Пат. США 2741893, 17.04.56

Для придания извитости термопластичным синтетич. волокнам, напр. поливинилхлоридному волокну ровиль или полиамидным волокнам, пучок параллельно расположенных волокон пропускают через обогревающую среду и затем подвергают крутке с тем, чтобы волокна свободно раскручивались. При этом волокна приобретают фиксированную извитость без крутки. В качестве обогревающей среды может быть использована горячая вода. Для описанной обработки применяют бак с горячей водой и приспособление, подающее пучок волокон в бак. Выходящий нагретый пучок волокон поступает на крутку: внутри бака установлены детали, фиксирующие точку прекращения раскручивания. Приложена схема аппарата. А. Пакшвер

См. также: Сырье 9820—9822, 9825, 9833—9839, 9990, 10004, 10044, 10045, 10177. Контроль произ-ва 7622. Методы анализа волокон 10105. Применение 9865. Сточные воды 8504

ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *А. П. Хованская*

9981. Научные и практические проблемы целлюлозного производства. Клейнерт (Wissenschaftliche und praktische Probleme der Zellstoffherstellung. Kleinert Theodor N.), Österr. Papier-Ztg., 1956, **62**, № 7, 3, 5, 7; № 8, 5, 7 (нем.)

Обзор. Библ. 54 назв. М. Б.

9982. Современные исследования «Лаборатории лесных продуктов» в области целлюлозного производства. Чидестер (Recent pulping experiments at the Forest products laboratory. Chidester G. H.), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1956, **19**, № 8, 72, 74 (англ.)

Исследовательские работы направлены главным образом на улучшение качества целлюлозы (I) из древесины лиственных пород. В процессе сульфитной варки осиновой щепы с выходом в пределах 50% прочность небеленой I возрастает до максим., увеличивается белизна на 14 пунктов. Небеленая сульфитная I белого дуба имеет максим. прочность (П) при выходе 55%, беленая при выходе 50—52% на небеленую I. Повышение pH варочного щелока от 8 до 12 (путем введения NaOH) увеличивает сопротивление надрыву небеленой I, но снижает степень белизны и прочность продавливанию. При этом П к надрыву и на изгиб беленой I увеличивается, а П к продавливанию и растяжению уменьшается. В холодном натронном способе выход I из древесины смешанных пород составляет 92% при расходе NaOH от 7 до 11% к абсолютно сухой древесине. Непрерывный натронный (холодный) способ получения полуцеллюлозы заключается в неоднократном изменении давления на щепу в среде р-ра NaOH (через 30 сек.). При такой обработке получается частично фибриллированный продукт, легко размалывающийся на дисковых мельницах. Гофрированный картон из натронной полуцеллюлозы обладает достаточной П и несминаемостью. Л. Михеева

9983. Современное производство древесной массы. Альфтан (Slipmassatillverkningen av i dag. Alfthan Georg v.), Paperi ja puu, 1956, **38**, № 9, 421—424, 428 (шведск.; рез. англ., финск.)

Рассмотрено применение разных пород древесины, способы ее хранения в целях сохранения влажности и предохранения от гниения, способы дефибрирования при 85° с применением нечувствительных к нагреванию камней «Crystalon» и «Alundum» применение хим. реагентов; разработка новых конструкций окорочных станков и дефибреров, усовершенствование сортирования, использование отходов, обезвоживание и контроль произ-ва. М. Нагорский

9984. Усовершенствования в производстве древесной массы. Седерберг (Improvements in groundwood pulping. Söderberg Bengt), Svensk papperstidn., 1956, **59**, № 11, 412—420 (англ.; рез. шведск., нем.)

Описан тордукторный регулятор размола фирмы ASEA и устройство для переработки отходов с грубого сита размольной установки. Г. Брахман

9985. О влиянии вылеживания древесины ели на свойства смолы. Малевская, Карнаухова (Vliv odležení smrkového dřeva na jakost pryskyřice. Malevská S. S., Karnauchová V. D., Charad S. D.), Papír a celulosa, 1955, **10**, № 12, 265—266 (чешск.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 17748.

9986. Опытные данные по производству сосновой древесной массы для газетной бумаги. Грелль (Doświadczenia z próbnej produkcji ścieru sosnowego przeznaczonego na papier gazetowy. Grell Stanisław), Prace Inst. celul.-papiern., 1955, **4**, № 2, 1—10 (польск.; рез. русск., англ.)

Проведены опыты по дефибрированию смешанного сосново-елового баланса с изменением кол-ва сосны в смеси от 5 до 50%. Оптимальные условия истирания следующие: т-ра в ванне дефибрера 75°, нагрузка на $м^2$ истирающей поверхности 610 до 695 *kw*, конц-ия древесно-массной суспензии в ванне дефибрера 0,7—1,5%, глубина погружения камня 100—120 *мм*, насечка камня — умеренная. Разрывная длина

газетной бумаги, выработанной из сосново-еловой древесной массы (50% сосны и 50% ели), в продольном направлении ~3200 *м*, а среднее число двойных перегибов 3,5. Описан способ уменьшения смоляных затруднений. А. Ховanская

9987. **Возможность осуществления экономии хвойной древесины в целлюлозно-бумажной промышленности. Михалаке** (Posibilităţi pentru economisirea lemnului de răşinoase în industria celulozei şi a hîrtiei. Mihalache E.), Celuloză şi hîrtie, 1957, 6, № 4, 123—127 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Отмечается возможность использования вместо хвойной древесины лиственной (в особенности тополя) для произ-ва жестких целлюлоз и древесной массы улучшенного качества, пригодных для ряда сортов бумаг. А. Х.

9988. **Значение камыша (*Phragmites communis* Tr.) Дунайской дельты для бумажной промышленности. Илиеску** (Consideraţii asupra valorii papetare a stufului din Delta Dunării (*Phragmites communis* Tr.). Iliescu Gh.), Celuloza si hirtie, 1957, 6, № 4, 115—123 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Приведены результаты исследований по получению целлюлозы из камыша и применение ее для бумаги. Целлюлоза из камыша неоднородна (различный размер и структура элементов ее образующих), и это осложняет ее применение для бумаги. Затруднения могут быть устранены улучшением процесса ее размола. А. Х.

9989. **Сульфитная варка вискозной целлюлозы. Славик** (Sulfitové varenie viskózovej celulózy. Slávik I.), Papír a celulosa, 1956, 11, № 2, 25—33 (словацк.; рез. русск., нем., англ.)

Рассмотрены меры, предупреждающие конденсацию лигнина в процессе варки. Отмечена нецелесообразность увеличения содержания основания в варочной к-те и удлинения времени подогревания. А. Х.

9990. **Влияние сушки вискозной целлюлозы на ее поглотительную способность. Славик, Магдалик** (Vplyv sušenia na viskózovú celulózu I. Slávik I., Mahdalík M.), Papír a celulosa, 1957, 12, № 4, 73—77 (словацк.; рез. русск., нем., англ.)

Приведены результаты различных способов сушки (воздушная сушка, сушка органич. р-рителями, в сушильной камере, между металлич. плитами) на способность целлюлозы поглощать щелочь, на линейное набухание и высоту всасывания. А. Х.

9991. **Практические результаты варки сульфитной целлюлозы со сверхглубоким перепуском щелока. Копанцев М. М.**, Бум. пром-сть, 1957, № 8, 11—12

Варка сульфитной целлюлозы со сверхглубокими перепусками до 44% (перепускной жидкости) сокращает расход башенной к-ты с 5,5—6,0 до 4,5—5 $м^3/т$ целлюлозы и расход пара на варку целлюлозы до 1,3—1,6 *мгк* вместо 2,23 *мгк* и на выработку спирта более чем на 30%. А. Х.

9992. **О влиянии валентности катиона лигносульфонатов на сульфитную варку. Сапотницкий С. А.**, Бум. пром-сть, 1957, № 8, 5—6

2-валентный катион связывает лигносульфоновые к-ты в более крупные кол. агрегаты. Показано, что валентность катиона определяет скорость диффузии лигносульфонатов (чем ниже валентность, тем выше скорость). А. Х.

9993. **Деструкция лигнина в щелочных растворах и в присутствии ионов сульфита. Шипьони, Моцци** (Degradazione della lignina in soluzione alcalina ed in presenza di ioni solforosi. Scipioni Andrea, Mozzi Riccardo), Atti. Ist. veneto sci., lettere ed arti. Cl. sci. mat. e natur., 1954—1955 (1955), 113, 205—209 (итал.)

Исследовано влияние нагревания с NaOH и разными кол-вами Na_2SO_3 на щел. лигнин (Л) из соломы и Л из соломы, полученный медно-аммиачным методом. Установлено, что в испытуемых препаратах изменялось содержание различных гидроксилов (алифатич. первичных и вторичных фенольных). На изменение функциональных групп (OCH_3, OH и COOH) Л влияет кол-во Na_2SO_3, добавляемого при нагревании Л. М. Нагорский

9994. **Обработка целлюлозы с большим выходом, полученной кальцийбисульфитным способом. Кубинек, Шедивый, Петак** (Zpracování vysokový-těžkové kalciumbisulfitové buničiny. Kubínek V., Šedivý M., Peták J.), Papír a celulosa, 1957, 12, № 6. 127—131 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Обсуждено влияние размола, сортирования и др. технологич. обработок на указанную целлюлозу и применение ее для различных видов бумаги. А. Х.

9995. **К вопросу о теоретических основах натронной и сульфатной варок целлюлозы. Богомолов Б. Д.**, Тр. Арханг. лесотехн. ин-та, 1957, 17, 172—185

Приведены результаты опытов по пропитке древесины щел. реагентами, по исследованию состава сернистых соединений сульфатной варки и превращениям лигнина в процессе щел. варок. А. Х.

9996. **Первый завод сульфатной целлюлозы в Югославии. Преловшек** (Prva tovarna sulfatne celuloze v državi. Prelovšek Demeter), Nova proizvodnja, 1956, 7, № 5, 286—293 (словенск.)

Завод по произ-ву сульфатной целлюлозы (Ц) из древесины тополя и бумаги из этой Ц, производительностью 24000 *т* Ц и 22000 *т* бумаги в год пущен в 1956 г. Описана технология произ-ва и оборудование. Выход сульфатцеллюлозы по сравнению с сульфитной выше, себестоимость на 14% ниже. Л. Песин

9997. **Промывка сульфатной целлюлозы в диффузорах. Гугнин Ю. А.**, Бум. пром-сть, 1957, № 8, 15

Разработана «смешанная» система промывки, согласно которой промывку массы производят во всех диффузорах, за исключением сборного. Для осуществления нового способа промывки смонтировано дополнительное кольцо, предназначенное для пережима черного щелока. А. Х.

9998. **О получении целлюлозы по методу Дельбай.—** (Etwas über das Delbay-Verfahren zur Gewinnung von Zellstoff.—), Wochenbl. Papierfabr., 1956, 84, № 1, 5—7 (нем.)

Способ основан на пат. ФРГ 884455 (РЖХим, 1956, 41513) или пат. США 2571993, в соответствии с которыми растительный материал обрабатывают 42%-ным р-ром HNO_3 при т-ре $< 15°$, а затем 1%-ным р-ром NaOH при относительно низкой т-ре; оба отработанные р-ра после охлаждения используют повторно или многократно с добавкой необходимого кол-ва свежих реагентов. Целлюлоза получается высокого качества с высоким выходом, низкой стоимости. Даны схема и описание произ-ва, технич. характеристика готового продукта и меры пожарной безопасности произ-ва. Г. Брахман

9999. **Производство целлюлозы высокого выхода. Рогачевский Б. И.** (Výroba vysokovýtěžkové buničiny. Rogačevskij B. I.), Papir a celulosa, 1956, 11, № 11, 236—241 (чешск.)

Перевод. См. РЖХим, 1957, 28729

10000. **Отбелка целлюлозы двуокисью хлора. Мартон, Кобор, Аннуш** (Cellulóz klórdioxidos fehérítése. Marton Istvanné, Kóbor Lidia, Annus Sándor), Papír- es nyomdatechn., 1956, 8, № 1, 19—22 (венг.; рез. русск., нем.)

Описано произ-во ClO_2. Отмечено преимущество отбелки древесной и соломенной целлюлозы ClO_2 по сравнению с другими средствами, применяемыми для отбелки. А. Х.

10001. Отбелка перекисями в бумажной промышленности. Мутон, Мёнье-Гюттен (Le blanchiment aux peroxydes en papeterie. Mouton M.-J., Meunier-Guttin A.), Papeterie, 1957, **79**, № 4, 205, 207—209, 211, 213, 215 (франц.)

Даны примеры применения перекисей (Na_2O_2 и H_2O_2 в смеси с силикатом Na, NaOH, Na_3PO_4, пирофосфатом Na и др.) для дехлорирования целлюлозы (Ц), отбелки древесной массы, сульфитной Ц, полу-Ц, крафт-Ц и др. путем пульверизации при высокой плотности массы, пропитки Ц погружением и в смесителях. Приведены аппаратурные схемы указанных способов отбелки, рецепты белящих составов, рецепты подцветок и результаты отбелки Ц лиственных и хвойных пород.

Ю. Вендельштейн

10002. Некоторые проблемы современной химии целлюлозы в свете работ советских ученых. Токер (Niektóre zagadnienia współczesnej chemii celulozy w ujęciu uczonych radzieckich. Toker Bernard. Instytut Celulozowo — Papierniczy), Przegl. papiern., 1955, **11**, № 10, 289—292 (польск.)

Рассмотрено строение макромолекулы целлюлозы (I), устойчивость гликозидной связи в макромолекуле I и эфиров I под влиянием к-т, оснований и других факторов, а также реакционная способность первичных и вторичных OH-групп в элементарном звене I.

A. Wielopolski

10003. Микроскопическое исследование целлюлозных волокон в проходящем поляризованном свете. Карльссон, Хартлер (On the microscopic examination of cellulose fibres under polarized vertical illumination. Carlsson C. A., Hartler N.), Svensk papperstidn., 1957, **60**, № 3, 92—95 (англ.; рез. шведск., нем.)

Степень разрушения наружных слоев волокна определяют по набуханию волокна, либо по различной накрашиваемости отдельных элементов волокна. Трахеиды еловой древесины показывают в проходящем поляризованном свете ряд чередующихся ярких и темных участков. Эмерсон и Уотте делают заключение, что ярким участкам соответствуют наружные слои волокна, а темным — вторичная стенка, и считают, что метод дает возможность исследовать изменения наружной стенки волокна при различных технологич. обработках — варке, белении, размоле. Расстояние между первичной и вторичной стенкой по подсчетам Эмерсона и Уоттса на основании этого метода составляет $\sim 5\ \mu$. Авторами данной статьи было найдено, что при рассмотрении целлюлозного волокна, зажатого между двумя стеклянными пластинками, в проходящем поляризованном свете темные участки наблюдаются в местах соприкосновения волокна со стеклом. Появление же чередующихся темных и светлых полос объясняется интерференцией света между двумя поверхностями — волокна и стеклянной пластинки. Метод Эмерсона и Уоттса не дает однозначного ответа о состоянии первичной стенки волокна.

Ю. Васильев

10004. О фракционировании целлюлозы при помощи H_2SO_4. Калистру, Симионеску (Asupra fracţionării celulozei prin H_2SO_4. Calistru E., Simionescu Cr.), Celuloză şi hîrtie, 1956, **5**, № 7, 145 (рум.)

Целлюлозу (I) растворяют в 63% H_2SO_4 при т-ре от —15 до —20°; р-р при этой же т-ре разбавляют водой до 15, 30 и 40%-ной конц-ии H_2SO_4, после чего определяют кол-во растворенной и осажденной фракций. Изучено влияние т-ры растворения I и продолжительности хранения р-ров на кривые распределения, изменение распределения в зависимости от происхождения I, кривые распределения до и после отбелки I, изменение вязкости р-ров I с изменением конц-ии. Т-ра растворения и продолжительность хранения р-ров влияют на характер кривых распределения, поэтому определение необходимо вести немедленно после растворения: если при —15° и немедленном определении в р-ре 40%-ной H_2SO_4 получено 9,89% растворенной фракции I, то кол-во этой фракции увеличивается в семь раз при определении ее после хранения р-ра при комнатной т-ре в течение 24 час. Отбелка I смещает кривую распределения от СП соответствующей растворимости в 40%-ной H_2SO_4 к меньшей СП, соответствующей 30 или даже 15%-ной H_2SO_4.

Г. Маркус

10005. Диметилсульфоксид в качестве растворителя гемицеллюлоз. Хеглунд, Линдберг, Мак-Ферсон (Dimethylsulphoxide, a solvent for hemicelluloses. Hägglund Erik, Lindberg Bengt, McPherson John), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 7, 1160—1164 (англ.)

Холоцеллюлозу (ХЦ) березы и ели и еловую сульфитную целлюлозу экстрагировали диметилсульфоксидом (I) при 20°, холодной и горячей водой и 18%-ным р-ром NaOH, фракции собирали и анализировали. Значительная часть гемицеллюлоз извлекается I, при этом происходит внутримицеллярное набухание и большое кол-во в-в извлекается при последующей обработке водой. В экстрактах I из ХЦ березы найден высокий процент природных ацильных групп (ацетильных и формильных). В фракции экстракта I преобладает ксилоза; обнаружены почти не изученные полисахариды. Водн. экстракты содержат главным образом чистый ксилан с высоким содержанием ацетилов и уроновых к-т. При экстрагировании еловой ХЦ выделено много фракций, содержащих ксилозу в экстракте I и маннозу в водн. экстракте. При обработке еловой сульфитной целлюлозы из экстракта I выделен главным образом чистый ксилан с высоким содержанием уроновых к-т.

Ю. Вендельштейн

10006. Изучение смешанного этилового-оксиэтилового эфира целлюлозы. Крон, Линдберг (Investigation of an ethylhydroxyethyl cellulose. Croon Ingemar, Lindberg Bengt), Svensk papperstidn., 1957, **60**, № 3, 82—84 (англ.; рез. шведск., нем.)

Методом объемной хроматографии на угле из продуктов гидролиза указанного эфира было выделено 6 фракций, из которых выделены индивидуальные в-ва: глюкоза, 6-оксиэтилглюкоза (т. пл. 148—150°); 2-оксиэтилглюкоза, 6-, 2- и 3-этилглюкозы. 2-этилглюкоза была выделена в виде кристаллич. β-формы с т. пл. 191—195°, $[\alpha]^{20}D$ +65° (в воде) и также 2-6-этилоксиэтилглюкозы. Сделан вывод, что реакционная способность гидроксильных групп оксиэтилцеллюлозы в р-ции этилирования уменьшается в ряду $—CH_2CH_2OH > C_{(6)}OH > C_{(2)}OH > C_{(3)}OH$, а скорости оксиэтилирования этих групп относятся как 20 : 10 : 3 : 1.

Ю. Васильев

10007. Техническое применение карбоксиметилцеллюлозы. Вурц, Вурц (Einige industrielle Anwendungen von Carboxymethylcellulosen. Wurz Otto, Wurz Erich), Textil-Rundschau, 1957, **12**, № 5, 259—267 (нем.)

Применение карбоксиметилцеллюлозы в различных технич. областях зависят от вязкости. Обычно применяют препараты со степенью этерификации 50—100 эфирных групп на 100 глюкозных остатков. Перечислены области ее применения.

А. Пакшвер

10008. Удержание древесной целлюлозой Na-карбоксиметилцеллюлозы. Уиб, Клаг (Sodium carboxymethylcellulose retention by wood pulp. Wiebe A. K., Klug E. D.), Tappi, 1957, **40**, № 3, 197—200 (англ.)

Определено удержание Na-карбоксиметилцеллюлозы (I) древесной целлюлозой (Ц) при помощи C^{14}. Удержание I в системе Ц — вода невелико (5—10%) и почти не зависит от степени замещения (СЗ) в пределах СЗ 1,19—0,39 при условии, что I была растворима. Удержание I, со СЗ 0,38 с весьма ограниченной растворимостью ~ 60% при тех же самых условиях. H_2SO_4 незначительно увеличивает удержание; NaOH снижает удержание при всех изученных условиях. Прибавление $Al_2(SO_4)_3$ в кол-ве 1% от веса Ц дает полное удержание всех типов I. При условии полного удержания мелкое волокно содержит ~ 5—10% добавляемой I. Порядок прибавления I и $Al_2(SO_4)_3$ не влияет на удержание. Удержание I, по-видимому, не зависит от стехиометрич. отношений между кол-вом ионов Al, требующихся для полного удержания, и кол-вом карбоксиметильных групп, присутствующих в I. Предположено, что удержание является результатом притяжения между положительно заряженным алюмокарбоксиметилцеллюлозным гелем и отрицательно заряженным целлюлозным волокном. С. Иванов

10009. Получение ванилина из щелочного сульфатного лигнина. **Соколова А. А., Баранова Н. А., Назарьева Е. В.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 3, 6—7

Для промышленного произ-ва ванилина (I) пригоден щел. сульфатный лигнин Л-140. Оптимальными условиями окисления щел. сульфатного лигнина образца Л-140 являются продолжительность 2 часа, т-ра 180°, соотношение кол-в гидроокиси меди и лигнина 3 : 1. При этих условиях выход I составляет 12,5—13%. А. Хованская

10010. Два новых способа регенерации черных щелоков целлюлозных заводов. **Бори** (Deux procédés nouveaux pour la récupération des liqueurs noires dans les usines de pâte à la soude. **Bories A.**), Papiers, carton et cellulose, 1957, 5, № 6, 106—108, 111—113, 70, 72 (франц.; рез. англ., исп.)

Описаны способы Торас — Хукля (СТХ) и Лагильбара (СЛ) и приведены принципиальные схемы процессов и энергетич. баланс при регенерации по обоим способам. По СТХ концентрат (К), подвергаемый сжиганию, получают осаждением лигнина и фильтрованием, К содержит 60% сухого в-ва, вместо 55% при обычных способах регенерации; К сгорает при более низкой т-ре и оптимальной регулировке подаваемого воздуха, что обеспечивает более совершенное восстановление сульфата и сокращает вынос продукта за счет возгонки и увлечения газами. СТХ особенно пригоден для произ-в средней мощности. СЛ предусматривает использование тепла дымовых газов из регенерационных печей, охлаждаемых до 65°, для концентрирования щелоков, и использование образующегося пара для получения горячей воды, СЛ пригоден для произ-в малой и средней мощности. Для мощных произ-в рекомендовано концентрирование щелоков до содержания 70—90% сухого в-ва. Ю. Вендельштейн

10011. Температурный режим при удалении SO_2 из сульфитных щелоков мягкой целлюлозы. **Сапотницкий С. А.**, Гидролизная и лесохим. пром-сть, 1957, № 6, 15

Рекомендуется, независимо от того, где из щелока отдувается SO_2 — в реципиенте или сборнике —, чтобы т-ра его при продувке была > 80°. При 50° щелока после реципиента он содержит 0,6% общего и легкоотщепляемого SO_2. Если щелок, пройдя реципиент, поступает на спиртовый з-д нагретым до 90°, сумма общего и легкоотщепляемого SO_2 в нем 0,3%. А. Х.

10012. Применение углеграфитовых материалов в целлюлозно-бумажной промышленности. **Клинов И. Я., Фабрикант Т. Л., Мыльников В. П.**, Бум. пром-сть, 1957, № 8, 6—8

Для выпарных установок и для футеровки варочных котлов для произ-ва сульфитной целлюлозы рекомендуется применять углеграфитовые материалы. А. Х.

10013. Механизация загрузки тряпья в варочные котлы. **Неманихин В. Н., Космач А. М.**, Бум. пром-сть, 1957, № 8, 20—22

Описана и приведена схема пневматич. подачи тряпья. А. Х.

10014. Выпарные аппараты для отработанных щелоков. **Лашкевич** (Wyparki do ługów siarczanowych. **Łaszkiewicz Ludwik**), Przegl. papiern., 1955, 11, № 11, 321—327 (польск.; рез. русск., англ.)

Описана конструкция выпарного аппарата типа Розенблад. Рассмотрено значение контрольно-измерительной аппаратуры для хорошей работы выпарных аппаратов и применение соответствующих материалов для них. А. Х.

10015. Многоступенчатый вакуумфильтр для промывки при производстве целлюлозы из сельскохозяйственных отходов. **Митра** (Multi-stage vacuum filter washing in agricultural residue pulping. **Mitra D. N.**), World's Paper Trade Rev., 1955, 143, № 8, 633—634, 636, 638, 640, 642, 646; Indian Pulp and Paper, 1955, 9, № 11, 529—536 (англ.)

Описан принцип действия указанного вакуумфильтра, основное оборудование и схема шестиступенчатой промывки целлюлозы. Хим. реагенты в отработанных р-рах получаются при этом в более конц. виде. М. Шпунтова

10016. Применение электрооборудования фирмы СЕМ, обеспечивающего высокую выработку продукции, на расположенной в Провансе (департамент Буш-дю-Рон), целлюлозной фабрике. **Вьолетт** (En Provence, l'usine de la cellulose du Rhône, la plus moderne d'Europe, a fait confiance à la CEM pour assurer sa production de pate à papier. **Violette J.**), Inform. CEM, Docum. techn., 1956, № 29, 29—43 (франц.)

Описывается установленное на ф-ке электрооборудование системы СЕМ. Имеются установки для получения Cl_2 электролизом. Сжигание сгущенных щелоков в котельной топке дает возможность регенерировать щелока, и упраздняет вопрос об очистке сточных вод. В 1957 г. предполагается пустить вторую очередь ф-ки для ежегодной выработки 45 тыс. т целлюлозы из древесины сосны. До последнего времени на ней перерабатывалось эспарто. Н. Рудакова

10017. Быстрый метод определения содержания общей серы в сульфатных щелоках с помощью ионитов и кондуктометрического титрования. **Полчин** (Rýchle stanovenie celkovej síry v sulfátových lúhoch pomocou iontomeničov a konduktometrickej titrácie. **Polčin Ján**), Papír a celulosa, 1956, 11, № 9, 189—191 (словацк.)

По ионитному способу S, находящуюся в белых, зеленых щелоках, сульфатном плаве, окисляют H_2O_2 в SO_4^{2-} и фильтруют через катионит в H^+-форме, выделившуюся H_2SO_4 оттитровывают щелочью, хлориды оттитровывают $AgNO_3$ или $Hg(NO_3)_2$. По кондуктометрич. методу окисленный и нейтрализованный образец титруют непосредственно $BaCl_2$ или $Ba(OOCCH_3)_2$, или сначала отфильтровывают через катионит как в первом методе. Оба метода обеспечивают получение точных результатов (отклонение по сравнению с результатами весового анализа не превышает 1%, в среднем 0,3—0,5%). Л. Песин

10018. Целлюлознобумажная фабрика в Баба-Али (Алжир). **Эскабасс** (En visitant l'usine de la Cellunaf à Baba — Ali. **Escabasse Roger**), Algérie industr. et commers., 1956, 3, № 29, 7, 9 (франц.)

Фабрика изготовляет высококачественную бумагу из эспарто с добавкой 15% соломы. Целлюлозу получают натронным способом с последующей двухступенчатой отбелкой гипохлоритом. Все процессы на ф-ке полностью механизированы. Н. Рудакова

10019. Конопля в бумажной промышленности. Порфир (La chanvre dans l'industrie papetière. Porphyre J.-A.), Papeterie, 1957, 79, № 2, 73, 75, 77 (франц.)

Волокна конопли используют для получения бумаги высокого качества или спец. назначения, напр. папиросной. В качестве сырья применяют отходы изношенных полотен, канатов и т. п. Приведены данные опытной установки по переработке целого стебля конопли — конопляной соломы (КС) по способу, запатентованному компанией Вальдгоф. Во Франции использование КС для произ-ва высоких сортов бумаги будет рентабельно при производительности не менее 15 *т* в сутки и при условии близости ф-к к местам сбора конопли. Ю. Вендельштейн

10020. Применение современной аппаратуры для размола в производстве бумаги с низким весом 1 $м^2$. Брабец, Брабец (Použití moderních mlecích aparatur při výrobě slabých, karbonových papírů. Brabec Zdeněk, Brabec Josef), Papír a celulosa, 1956, 11, № 9, 191—193 (чешск.)

В результате замены одноступенчатого размола в роллах двухступенчатым ускорен процесс размола с 40—42 час. до 20—21 час., на 28% снижен уд. расход электроэнергии (с 510 до 340 *квт-ч*), увеличена скорость бумагоделательной машины с 40 до 44 *м/мин.*, повышена прочность выпускаемой бумаги (весом 14 $г/м^2$) — средняя величина разрывной длины возросла с 7070 *м* до 8800 *м*. Л. Песин

10021. Характеристика работы лабораторного ролла Валлей. Борусco (Caratteristiche di funzionamento di una olandese Valley da laboratorio. Borruso D.), Ind. carta, 1956, 10, № 8-9, 87—92 (итал.)

Исследован размол 4 сортов хвойной целлюлозы (сульфатная и крафт, беленая и небеленая) в лабор. ролле Валлей. Установлены оптимальные условия размола, соответствующие наилучшей физикомеханич. характеристике получаемых бумаг. М. Нагорский

10022. Изучение смоляной проклейки при помощи ауторадиографии и электронного микроскопа. Хок (Studies of resin sizing by means of autoradiography and electron microscopy. Hock Charles W.), Tappi, 1954, № 10, 427—430 (англ.)

10023. Дозирование химических реагентов в бумажном производстве. Кон (Metering chemicals in papermaking. Kohn A. M.), Paper. Ind., 1956, 38, № 6, 488—490 (англ.)

Для измерения расхода отбеливающих средств, красителей, проклеивающих в-в, сернокислого глинозема, оборотных вод рекомендуется применять насосы с регулируемым объемом; они обеспечивают быстрое и точное регулирование, экономию расхода хим. реагентов и красителей, как при установившемся режиме работы, так и при переходе от выработки одного сорта бумаги на другой. Приведены схемы, поясняющие место включения насосов в коммуникации отдельных производственных цехов. М. Белецкая

10024. Очистка воды для производства конденсаторной бумаги. Карпов А. А. (Čištění vody pro výrobu kondensátorového papíru. Karpov A. A.), Papír a celulosa, 1955, 10, № 12, 267—270 (чешск.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 24090.

10025. Производство и применение декоративной бумаги. Орэдяну (Fabricarea şi utilizarea hîrtiei decorative. Orădeanu T.), Celuloză şi hîrtie, 1957, 6, № 4, 131—135 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Описан технологич. процесс проклейки, сушки, прессования, свойства и применение декоративных бумаг: 1) декоративной слоистой на подложке из слоистой бумаги, хлопкового полотна, асбеста, стекловолокна и 2) декоративной облицовочной бумаги для отделки фанеры, волокнистых строительных и древесных плит. А. Х.

10026. Смоляной клей и преклейка. Курц (Harzleim und Leimung. Kurz Günther), Zellstoff und Papier, 1957, 6, № 2, 45—48

Рассмотрены различные по составу смоляные клеи, выпускаемые в виде порошков и паст. Проклейка получается лучше, если смоляной клей вводят в бумажную массу в предварительно растворенном виде (конц-ии 25 *г/л*). Для разбавления применять мягкую воду (конденсат). В этом случае клей полностью гидролизуется, при добавлении в ролл кислых вод смоляные частицы не укрупняются. Смоляные дисперсии, благодаря наличию защитного коллоида, медленно подвергаются гидролизу; их можно давать в ролл без разбавления как при жесткой, так и при кислой воде. На жесткой воде в этом случае получаются даже лучшие результаты проклейки. При применении нескольких клеев первым рекомендуется давать более щелочной клей (напр., жидкое стекло); нейтрализовать очень кислую воду, применяемую при проклейке щелочью (жидким стеклом); контролировать pH при проклейке массы и оборотной воды. С. Иванов

10027. Новый водостойкий клей для гофрирования. Поттенгер, Киллингер, Карлайл (New waterpro of adhesive corrugating. Pottenger Carl, Killinger J. E., Carlisle L. O.), Paper Box and Bag Maker, 1956, Nov. 262—265; Tappi 1956, 39, № 7, A151—A154 (англ.)

Описан режим получения и рецептура быстроотвердевающего резорцино-крахмально-формальдегидного клея. Л. П.

10028. Растворимые синтетические смолы. Дин Чжи-чэн (可溶性合成樹脂．丁執成)，造紙工業，Цзаочжи гун-е, 1957, № 4, 12—17 (кит.)

Изложены способы изготовления и свойства меламиноформальдегидной и мочевиноформальдегидной смол. Р-р смол для обработки бумаги можно использовать только спустя 3 часа после его изготовления и лучше после 72 час. Перед применением его необходимо разбавить до 3—5% и меньше, pH ~1,5—2. T-ра хранения р-ра 38° и ниже. pH массы перед введением р-ра смолы ~ 5. Отверждение смолы определяется т-рой сушки бумаги и ее кислотностью. Ван Мань-Си

10029. О производстве бумажной литой тары (Über Faserguß-Verpackungen. Gedanken zur Technik ihrer Herstellung.—), Verpackungsrundschau, 1956, 7, № 5, 273—275 (нем.)

Описаны изготовляемые в Германии и в США из бумажной массы литые изделия (подставки для бутылок с напитками во время перевозок, тара для яиц, жиров, овощей и других. Н. Рудакова

10030. Наружная пропитка упаковочных барабанов из волокнистых материалов. Шмидт (Außenimprägniarungen von Fiber-Trommeln? Schmidt Walter), Chem. Ind., Verpackung, 1956, 8, № 6, 83—84 (нем.)

Производились испытания на погодоустойчивость и на водостойкость картонных и других барабанов емкостью до 30 *л*, применяемых для упаковки сыпучих тел. Барабаны наполняли глауберовой солью и выдерживали > 2 месяцев на открытом воздухе. Указывается, что свойства связующего имеют бо́льшее значение, чем качество бумаги. Сделаны выводы о том, какие днища, крышки и корпуса барабанов должны применяться в тропиках и при морских перевозках. С. Иофе

10031. **Костра льна и конопли как сырье для производства картона. Ихельзон С. М.,** Бум. пром-сть, 1957, № 8, 23

Выработанный опытный картон имел физ.-мех. показатели, соответствующие средним сортам переплетного картона. А. Х.

10032. **Методы, применяемые для исследования картонов Центральной лабораторией «Oy Keskuslaboratorio». Паронен** (Om metodiken inom kartongforskningen vid Centrallaboratorium Ab. Paronen Jaakko), Paperi ja puu, 1956, 38, № 9, 413—420 (шведск.; рез. англ., фин.)

Приведены результаты сравнительных испытаний картонов фабричного произ-ва и тех же картонов, изготовленных на лабор. оборудовании, с учетом разных способов сушки лабор. образцов. Результаты испытаний показывают, что лабор. образцы и производственные в значительной мере сходны и таким образом кол-во производственных опытов при разработке каждого данного сорта картона может быть сокращено. Рассмотрена спец. аппаратура и методы исследования. М. Нагорский

10033. **Разработка технологии производства матричного картона. Мыслинская, Паленик** (Badania nad ustaleniem technologii wyrobu tektury matrycowej. Myślińska Zofia, Palenik Karol), Prace Inst. Celul.-papiern., 1955, 4, № 2, 11—23 (польск.; рез. русск., англ.)

Описана технология произ-ва матричного картона на папмашинах. На качество картона влияет состав сырья, его подбор, размол, работа папмашины, сушка, нанесение покровного слоя и отделка. Рекомендуется введение меламиновой смолы в картонную массу и нанесение на картон слоя крахмального клея, вместо применяемого до сих пор казеинового. А. Х.

10034. **Применение древесной массы и целлюлозы из отходов в производстве основы для толевого картона. Рачинская, Стасинский** (Zastosowanie masy defibratorowej i mas celulozowych odpadkowych do produkcji tektury dachowej. Raczyńska Zofia, Stasiński Witold), Prace Inst. celul.-papiern., 1956, 5, № 2, 1—9 (польск.; рез. русск., англ.)

Выявлено, что введение древесной массы и отходов сортирования сульфит и сульфатцеллюлозного произ-ва в кол-ве 15—20% от общего кол-ва массы или 30% от тряпичного волокна допустимо без изменения технологич. процесса. При добавке в кол-вах, превышающих 15—20% (наблюдаются частые обрывы в сушильной части машины, увеличение продолжительности пропитки на толевом предприятии), необходимо изменение технологич. процесса. Качество толевого картона соответствует предъявляемым к нему требованиям. Для размола сучковой целлюлозы рекомендуется схема гидроразбавитель — рафинер. Приведена схема. При автоматизации произ-ва толевого картона качество основы — картона должно быть повышено. Е. Гурвич

10035. **Вопросы производства волокнистых плит. Нумеров Б. Н.,** Бум. пром-сть, 1957, № 8, 24—27

Изложены вопросы номенклатуры и классификации сырья, технологии и оборудования в свете решений Европейской экономич. комиссии ООН, совещания которой проходили в Женеве в начале 1957 г. А. Х.

10036. **Непрерывный размол массы в роллах при производстве тонких видов бумаги. Карлицкий Ш. М., Грицуляк В. Н.,** Бум. пром-сть, 1957, № 8, 19—20

При переводе роллов на непрерывный размол массы жирного помола рекомендуется улучшать конструкцию приспособлений к роллам, но не снижать конц-ию массы. А. Х.

10037. **Применение радиоактивных изотопов в измерительной и регулирующей технике целлюлозно-бумажного производства. Бертольд** (Anwendung von radioaktiven Isotopen in der Meß- und Regeltechnik der Zellstoff- und Papierindustrie. Berthold R.), Zellstoff und Papier, 1956, 5, № 11, 241—245 (нем.)

Описано устройство бетаметров и основные принципы их работы. Рассмотрены также практич. вопросы использования бетаметров: измерение толщины покровных слоев, толщины бумаги и других материалов, экономич. вопросы применения бетаметров. С. Иванов

10038. **Использование радиоактивных изотопов в бумажном производстве. Вальтер** (Uses of radioactive isotopes in papermaking. Walter Leo), Indian Pulp and Paper, 1956, 11, № 3, 149—153 (англ.)

Отмечается применение бетаметра для измерений уровня жидкостей; для автоматич. контроля веса 1 $м^2$ бумаги в процессе ее изготовления; для измерения толщины бумаги, металлич. фольги и т. д. М. Б.

10039. **О степени точности измерений прозрачности бумаги. Бёйн, Вевер** (Oven de nauwkeurigheid van de doorschijnendheidsmetingen. Buyn K. E. C., Wever G.), Papierwereld, 1956, 10, № 10, 232—233 (гол.)

Проведены опыты при помощи прибора «Photovolt 610». Точность показаний самого прибора при пользовании серыми контрольными пластинками составляет ±0,4%. Средняя ошибка измерений для бумаги ~0,7%. Облачность просвета влияет на точность результатов. Для практич. целей достаточно делать 10 измерений на одном образце. М. Нагорский

10040. **Оптический метод определения разрыва межволоконных связей в процессе испытания бумаги на сопротивление растяжению. Нордман, Густафссон, Улофссон** (Optical measurment of bond breaking during a tensile test. Nordman Lars, Gustafsson Charley, Olofsson Göran), Tappi, 1955, 38, № 12, 724—727 (англ.)

10041 К. **Производство древесной массы. Виленц С. Б.** М.—Л., Гослесбумиздат, 1957, 296 стр., ил., 10 р. 70 к.

10042 К. **Отбелка целлюлозы. Биман Л. А., Буе К. Г., Харрисон У. Д., Хэтч Р. С., Кингсбери Р. М., Лион М. Г., Миллер А., Мосс Л. А., Паско Т. А., Фелас М. В., Рейхерт И. С., Симмондс Ф. А., Скворц У. Н., Уэллс С. Д.** Перев. с англ. Ред. и примеч. Ф. П. Комарова. М.—Л., Гослесбумиздат, 1957. 326 стр., ил., 11 р. 85 к.

10043 Д. **Изучение процесса гидротропной варки лиственной древесины и соломы на целлюлозу. Громов В. С.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т лесохоз. проблем. АН ЛатвССР, Рига, 1957

10044 П. **Производство целлюлозы с высоким содержанием α-целлюлозы. Хаглунд** (Manufacture of alpha cellulose pulp. Hagglund Erik K. M.). Канадск. пат. 516655, 20.09.55

Для получения целлюлозы высокого качества, предназначенной для произ-ва искусств. волокна, процесс варки ведут в две стадии, сырье варят с р-ром бисульфита (0,3—0,9% CaO и 5—7% SO_2) при 120° в течение короткого периода времени; затем продолжают варку со щел. р-ром при 160—170° до снижения содержания лигнина и образования водн. высокодисперсной массы, которую отбеливают, по крайней мере, в две ступени. На одной из стадий отбеливают NaClO и ClO_2. Предусматривается возможность осуществления первой стадии варки в виде непрерывного процесса, а второй — как в сульфат-целлюлозном произ-ве. Г. Брахман

10045 П. Получение высококачественной целлюлозы для искусственного шелка. Байерль (Herstellung eines hochwertigen Kunstseide-Zellstoffes. Bayerl Alfons). Пат. ГДР 7379, 17.03.55

В процессе щел. варки без предварительного гидролиза (с последующим облагораживанием известными способами) к варочным щелокам добавляют гемицеллюлозы (I) или сульфит Na, или одновременно то и другое для предотвращения окисления и деструкции целлюлозы (II) в процессе щел. варки, причем применяют возможно более низкие конц-ии NaOH. Общую потребность в NaOH при щел. варке и хлорировании покрывают из регенерированного NaOH после облагораживания и промывных вод, причем часть отработанного щелока и промывных вод используют для облагораживания следующей партии (с добавлением свежего щелока до нужной конц-ии), остаток их — для нейтр-ции выделяющегося при хлорировании HCl и выщелачивания образующихся хлорлигнинов. Напр., 6,36 *кг* буковых стружек с длиной волокна 25 *мм* и содержанием сухого в-ва 77% вносят в варочный котел емк. 27 *л*, эвакуируют до 730—750 торр и пропитывают почти кипящим 4,44%-ным р-ром NaOH, содержащим 1% I. После прибавления щелочи устанавливается т-ра 71—77°; в течение 5—6 час. т-ру повышают до 160° и при этой т-ре и давл. 5,2 *ати* варят 18 час., перекачивая щелок. По окончании варки спускают давление, конденсируя выделяющиеся пары в холодильнике. Отработанный щелок, содержащий 1% свободного NaOH, отделяют и дважды промывают массу горячей водой (2,7 ч. воды на 1 ч. древесины), причем 1-я промывная вода содержит 0,4% NaOH. Массу удаляют из котла и промывают холодной водой, размалывают и сортируют. Выход ~49%, примесь сучков и щепы 0,1—0,5%, перманганатное число (ПЧ) 45, вязкость ~700 *мпуаз*. Такого результата можно достигнуть только в присутствии I. Аналогично, при т-ре 170—180° в течение 16 час., проводят щел. варку, заменяя I сульфитом Na (из расчета 0,23% SO_2 в р-ре), и получают массу с ПЧ 85—90 и вязкостью 500 *мпуаз*. Непрерывное хлорирование проводят газообразным Cl_2 и обрабатывают нагретым до 60° 0,1—0,2%-ным р-ром NaOH для удаления хлорлигнина, причем ПЧ падает до 14—16, а вязкость до 350 *мпуаз*. Непрерывным способом обрабатывают II холодным 6%-ным р-ром NaOH, после чего содержание α-II 91%, ПЧ снижается до 7. Окончательную отбелку проводят гипохлоритом при 40—45°; при повышении конц-ии щелока получают продукты с содержанием α-II 96% из сосны и 97% из бука. Получаемые продукты пригодны для произв-ва медно-аммиачного шелка и ацетилцеллюлозы.

Ю. Вендельштейн

10046 П. Способ и аппарат для обработки растительных материалов газообразным Cl_2 или ClO_2. Гулдинг, Джон (Process and apparatus for treating vegetable fibrous materials with gaseous chlorine or chlorine dioxide. Goulding E., John D.) [Cellulose Development Corp., Ltd]. Англ. пат. 736491, 7.05.55

В процессе 2-ступенчатой обработки растительного волокна (В) Cl_2 или ClO_2 в 1-й стадии поддерживают конц-ию В 10—40% и обрабатывают спускающееся под действием силы тяжести В газообразным Cl_2 или ClO_2 в течение 10—45 мин., после чего, масса, без промывки, спускается под действием силы тяжести в аппарат, где ее разбавляют и размешивают со свежей водой или с водой, применявшейся для последней промывки окончательно обработанной массы, уменьшая ее конц-ию ниже 10%, и продолжают обработку в течение ~1 часа с добавлением или без добавления свежей порции газа. Аппарат для обработки содержит приспособление для первоначального уплотнения влажной массы до конц-ии 10—40% и выдавливания или распыления уплотненного В перед его поступлением в одну или более вертикальные башни для обработки в 1-й стадии. Башни выложены хлороупорной гладкой футеровкой и снабжены крестовиной диам. 53—90 *см* и высотой 3—12 *м* и монтированы над герметич. сборником, с которым они сообщаются и в который под действием силы тяжести поступает масса, причем скорость ее спуска регулируют выпускным краном, монтированным в нижней части сборника. Каждая башня снабжена приспособлениями для ввода газа (перфорированная труба по оси башни и (или) вводы, равномерно расположенные вдоль ее стенок) и стеклянными окошками для наблюдения за изменениями окраски спускающейся массы. Сборники снабжены вводами для воды, регулирующими скорость ее поступления, мешалкой и вводами для Cl_2 или ClO_2. Концентрацию массы в сборнике автоматически поддерживают на заданной величине изменением мощности, потребляемой мешалкой, причем увеличение расходуемой мощности увеличивает скорость тока воды и наоборот. При обработке с помощью Cl_2 кол-во его регулируют так, чтобы эквивалентная кислотность воды в массе в 1-й стадии составляла 10—40 *г/л* HCl; во 2-й стадии поддерживают ту же кислотность суспензии массы разбавлением кислой промывной водой, возвращаемой с фильтра после промывки хлорированной массы в последующей стадии процесса. Напр., обработанную р-ром NaOH солому вводят в виде распыленной 27%-ной суспензии в башню для хлорирования, которую масса проходит в течение 45 мин., поглощая 6,2% хлора. При последующей обработке в сборнике под башней, в течение последующих 25 мин., масса поглощает 0,5% хлора при прохождении ее через сборник.

Ю. Вендельштейн

10047 П. Способ отбелки целлюлозы. Байерль (Verfahren zum Bleichen von Cellulose bzw. Zellstoff. Bayerl Alfons). Пат. ГДР 10069, 27.07.55

Отбелку целлюлозы (Ц) проводят при одновременном полном использовании всего Cl и всей NaOH во время обработки, причем т-ру и плотность целлюлозной массы регулируют так, что поглощение главной массы Cl происходит в щел. среде. Способ повышает степень чистоты и качества отбеленной Ц, дает экономию Cl, NaOH и времени обработки и не требует кислото- или щелочеупорной аппаратуры при последующей обработке. Для отбелки пользуются предварительно хлорированной Ц, хорошо промытой (pH 7,3—7,9), с степенью белизны 61 и перманганатным числом 5,7, определяющим остаток лигнина и требующим для отбелки 0,67% активного Cl и 0,1% NaOH (на абс. сухую Ц). К суспензии (конц-ия 7,05%, общий объем 234 $м^3$) 16497 *кг* Ц прибавляют при 45° в течение 20 мин. 625 *л* 2,64%-ного р-ра NaOH и затем в течение 20 мин., 1046 *л* белильного р-ра с содержанием 105,7 *г/л* активного Cl и 2,4 *г/л* NaOH; последний можно прибавлять одновременно с белящим щелоком или NaOH может содержаться в щелоке. Дальнейший режим протекает так, что при т-ре 45° с 2-го по 7-й час обработки поглощение Cl возрастает с 0,452% до 0,670%, pH падает с 9,25 до 7,85, степень отбелки возрастает с 82 до 86. Через 7 час. масса свободна от Cl и щелочи. Без дополнительной обработки отбеленную Ц отделяют на вакуум фильтре, промывают горячей водой (60°) и уплотняют на валках до 47%-ного содержания сухого в-ва. Ю. Вендельштейн

10048 П. Метод и аппарат для отбелки целлюлозы. Армстронг (Method and apparatus for bleaching cellulose fibres. Armstrong Bruce) [Jackson and Church Co.]. Канадск. пат. 519734, 20.12.55

Предлагается процесс отбелки целлюлозы хим. реагентом в аппарате, обеспечивающем в зоне механич. обработки разбивку целлюлозы на индивидуальные

волокна с последующей передачей их в зону смешения волокна с отбеливающим реагентом, равномерно распределяемым в волокнистой массе, и проведение обработки при более тщательной разбивке на отдельные волокна и увеличение контакта отбеливающего реагента с волокном. Аппарат состоит из станины; вращающегося вала, закрепленного на станине; устройства, обеспечивающего вращение вала, закрепленного на валу, вращающегося зубчатого диска и неподвижного диска. Вращающийся зубчатый диск, имеющий вдоль оси вращения переферич. расширение, с радиальным расположением зубьев и зазорами между ними, соединен с концом вращающегося вала стороной, не имеющей на своей поверхности зубьев. Неподвижный, круглый диск, с диаметром равным диаметру вращающегося диска, также имеет периферич. расширение и радиальные, набранные с зазорами между ними зубья. Неподвижный диск расширяется в направлении к вращающемуся диску и соприкасается своей зубчатой поверхностью с зубчатой поверхностью последнего. Оба диска закреплены в корпусе. Питание аппарата осуществляется через отверстие, расположенное в центре неподвижного диска. Отбеленную массу отводят через выводные отверстия, находящиеся вблизи периферии неподвижного диска и корпуса. Отбеливающий реагент вводится в аппарат по трубчатому устройству, обеспечивающему его подачу на 25—85% расстоянии от входного отверстия внутрь зоны обработки. Отбеливающий реагент распыляется вблизи зубчатой поверхности дисков и смешивается с волокнистым материалом, разбиваемым (одновременно) на отдельные волокна. М. Белецкая

10049 П. Эфиры производных целлюлозы, содержащих ОН-группы (Esters of hydroxyl-containing cellulose derivatives) [Hercules Powder Co]. Англ. пат. 737919, 5.10.55

В доп. к англ. пат. 666186, рекомендующему применение перхлоратов в качестве катализаторов при ацилировании целлюлозы (I), патентуется ацилирование в р-ре производных I, содержащих ОН-группы, замещаемые ацильными группами. Простые эфиры I (метил-, этил-, оксиэтил-, карбоксиметил-, аллил- и бензил-I), содержащие свободные ОН-группы, ацилируют, вводя ацетил, пропионил, бутирил, капроил, стеарил, кротонил или фталил и получая смешанные простые и сложные эфиры I. Напр., волокнистую оксиэтил-I предварительно обрабатывают CH_3COOH и оставляют на 2 дня при 20°, пропитывают при охлаждении до 5° ацетилирующей смесью из $(CH_3CO)_2O$, CH_2Cl_2, $HClO_4$ (II) и $ZnCl_2$, после чего переносят в реакционный сосуд и нагревают до 35°, получая через 3,5 часа свободный от волокон р-р. Вместо смеси II и $ZnCl_2$ можно применять в качестве катализатора другие равновесные смеси II и металлич. солей HCl, HBr, H_3PO_4 или сульфокислот, или смеси соли II и HCl, HBr, H_3PO_4 или сульфокислот, причем металл солей названных к-т или II должны обладать электродным потенциалом от +1,7 до —0,7 *в*. Ю. В.

10050 П. Получение эфиров целлюлозы (Fabrication d'éthers cellulosiques) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Франц. пат. 1108738, 17.01.56

Для получения щел. солей карбоксиметилцеллюлозы смешивают очищ. целлюлозу (I) с этерифицирующим агентом, напр. монохлорацетатом Na, и едкой щелочью, напр. NaOH, в жидкой среде, состоящей из воды, алифатич. спирта, смешивающегося с водой, содержащего 2—4 атома С, напр. C_2H_5OH, и инертной органич. жидкости, не смешивающейся с водой, напр. толуола или бензола, при весовом отношении общего кол-ва жидкости к сухой I между 4 : 1 и 20 : 1 и весовом отношении воды водн. фазы к сухой I между 0,03 и 3,4 в начале р-ции. Указанные условия благоприятствуют течению р-ции и обеспечивают однородность получаемого эфира I. Напр.: к 317,2 ч. спирта (92,4 вес.%) и 310,2 ч. толуола в смесителе прибавляют 62,6 ч. очищ. хлопка (влажность 4,2%) и добавляют при размешивании в течение 1 мин. 81,1 ч. водн. 44,8%-ного р-ра NaOH, дают смеси пропитаться в течение 30 мин. при 30°, после чего прибавляют 35,4 ч. твердой $CH_2ClCOOH$, нагревают 70 мин. при 65° и постоянном размешивании и нейтрализуют избыток NaOH лед. CH_3COOH. Продукт фильтруют, трижды промывают 65%-ным водн. спиртом, один раз 92,4%-ным водн. спиртом и сушат. Получают продукт со степенью замещения 0,79, при выходе продукта 78,2%, превосходно растворимого в воде и образующего прозрачные р-ры с вязкостью 1300 *спуаз* при конц-ии 1%. Ю. Вендельштейн

10051 П. Способ высушивания производных целлюлозы, альгинатов и т. п. (Methods of drying cellulose derivatives alginates or the like) [Svenska Cellulosa Aktiebolaget]. Англ. пат. 733722, 20.07.55

Для высушивания и превращения в легко растворимое состояние производных целлюлозы (Ц) или других пленкообразующих материалов, материал пропускают вдоль нагретой внутренней поверхности сборника с помощью ротора, с насаженными на нем спицами или кулачками, причем в процессе перемещения обрабатываемый материал отбрасывается на нагретую поверхность и, вследствие трения о последнюю, скатывается в относительно твердые валики, цилиндрики и т. п. Способ применим к растворимым в воде производным Ц, напр. карбоксиметил-Ц, метил-Ц, этилоксиэтил-Ц, или сульфат-Ц. Сырой материал можно обрабатывать жидкостью, которая извлекает примеси (щелочью, солями, продуктами р-ции этерификации); напр. можно применять горячую воду для метил- и этил-Ц, метанол, C_2H_5OH или другие спирты для карбоксиметил- и сульфат-Ц. Влажный очищ. продукт в виде комков или волокон подвергают высушиванию; для удаления испаряющегося при соприкосновении с горячей стенкой аппарата р-рителя к аппарату присоединяют вакуум-насос. Аппарат состоит из котла с двойными стенками, между которыми циркулирует пар, с загрузочным отверстием и крышкой. Вращающийся и снабженный кулачками ротор создает достаточное трение падающего под действием силы тяжести загружаемого материала о внутреннюю стенку аппарата для получения нужного эффекта скатывания материала. Отсасываемые вакуум-насосом пары р-рителя пропускают через холодильник в сборник. Приложена схема аппарата. Ю. Вендельштейн

См. также: Св-ва целлюлозы: ИК-спектр и кристал. структура целлюлозы 10157; деформация хлопковой целлюлозы при растяжении 10189; строение молекулы целлюлозы и ее распад 10208. Применение: сульфитно-спиртовой барды в бетонной пром-сти 8814; сульфатных щелоков для дубления 10142. Определение: ацетильных групп в ацетил целлюлозе методом спектроскопии 7662; производных целлюлозы в неводных средах применением р-ций с антроном 7716

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *К. М. Маркузе, А. И. Матецкий*

10052. Цианэтилирование хлопкового волокна. Тведе (Cyanoethyleret bomuld. Tvede M.), Ingeniøren, 1956, 65, № 5, 138—139 (датск.)

Цианэтилированный хлопок обладает повышенной износостойкостью и теплостойкостью, высокими про-

тивогнилостными свойствами. Обработанное волокно легко отбеливается и окрашивается красителями различных видов. Процесс цианэтилирования хлопка несложен и может быть осуществлен в обычных производственных условиях текстильных фабрик. Развитие метода в настоящее время задерживается сравнительно высокой стоимостью акрилонитрила. Ю. Лежнев

10053. Исследование физико-механических свойств шелка. Сребров, Бояджиев (Изследване на физико-механичните свойства на коприната. Сребров Б., Бояджиев Ив.), Техника (Бълг)., 1956, 5, № 3, 28—31 (болг.)

Исследованы выход шелкового волокна из коконов, а также изменение физ.-мех. свойств шелка при хранении изделий в различных условиях т-ры, влажности и освещения. Оптимальные условия хранения коконов: т-ра 30°, влажность 52%; нефиксированной креповой пряжи — т-ра ~0°, влажность ~ 70%. Запаривание креповых нитей рекомендуется производить при 100—110° и давл. 0,45 *ати*. Помещения для хранения шелкового сырья, полуфабрикатов и готовых изделий должны быть затенены. З. Бобырь

10054. Применение неионогенных поверхностно-активных продуктов в кокономотании. Часть I. Химические свойства продуктов и их растворов. Часть II. Влияние продуктов на набухание и растворимость в воде веществ, содержащихся в коконной оболочке. Часть III. Влияние продуктов на результаты размотки коконов. Иосида, Моримото, Синси, Коцука, Аримото, Танабэ, Ивамото (と製糸剤藥シての非イオン 活性剤について. 第1報. 非イオン活性剤およびその溶液の製糸薬剤としての一般的性質について. 第2報. 非イオン活性剤と繭層蛋白の膨化および溶解との關係について. 第3報. 繰糸試験および解舒抵抗試験, 吉田勝, 森本武夫, 進土安治, 小塚多吉, 有本肇, 田邊照子, 岩本由紀技), 京都工芸繊維大學. 繊維學部學術報告, Кёто когэй сэнъи дайгаку; Сэньи гакубу гакудзюцу хококу, Bull. Fac. Text. Fibers (Kyoto Univ. Industr. Arts and Text Fibers, 1957, 2, № 1, 127—131; 132—138; 139—145 (японск.; рез. англ.)

I. Исследованы хим. свойства р-ров неионогенных поверхностно-активных в-в (ПАВ) шести различных видов и их влияние на растворимость и набухание в-в, содержащихся в коконной оболочке (ВКО) куколки шелкопряда Bombix Mori. Установлено: а) уд. вязкость р-ров ПАВ увеличивается с повышением их конц-ии; б) уд. поверхностное натяжение р-ров понижается обратно пропорционально конц-ии ПАВ и т-ре; в) повышение т-ры способствует набуханию ВКО, но не растворимости их, которая находится в обратной зависимости от конц-ии ПАВ. Поэтому при высокой конц-ии ПАВ благоприятная растворимость ВКО достигается в условиях обработки при пониженной т-ре.

II. Выявлено, что ПАВ в результате снижения поверхностного натяжения р-ра облегчают проникновение воды в коконную оболочку и этим обусловливают возможность набухания и растворения ВКО, но в то же время вследствие адсорбции их коконной оболочки, они препятствуют протеканию процессов растворения и набухания. Величина сорбции зависит от состояния дисперсности ПАВ в водн. р-ре. Она повышается с ростом т-ры только в пределах таких конц-ий ПАВ, при которых ПАВ присутствует в форме стабильных макромицелл.

III. Противоречивое влияние ПАВ на процессы набухания и растворения ВКО, выявленное в лабор. экспериментах, подтверждено результатами практич. проверки эффективности использования ПАВ в кокономотальном произ-ве, полученными на производственном оборудовании. О. Голосенко

10055. Предотвращение склеивания нитей натурального шелка в процессе размотки. Сэвеску (Evitarea lipirii firului de mătase naturală la operaţia de filare. Săvescu V. G.), Ind. textilă, 1957, 8, № 6, 250—253 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Для предотвращения заклеенности нитей натурального шелка предлагается применять для замочки материала эмульсию, содержащую 100 *г* сульфированного касторового масла (Липон К-2), 3 *г* $NaHCO_3$ и 900 *г* воды. Образуемая на волокне пленка адсорбированных жиров устраняет клеящие свойства набухающего гидратированного серицина. О. Голосенко

10056. Изготовление металлической пряжи. Девис (How modern metallic yarns are made. Davis William B.), Mod. Text. Mag., 1957, 38, № 6, 65—67 (англ.)

Металлич. нити, вырабатываемые компанией Дюпон, получают посредством запрессовывания Al-фольги между двумя прозрачными пленками из ацетата-бутирата целлюлозы или полиэтилен-терефталата. Последний тип пленки носит коммерч. наименование «майлар». Для соединения пленок с фольгой используют бесцветный или окрашенный красителями склеивающий р-р. После этого склеенную пленку разрезают на тонкие плоские нити. Преимущества нитей, полученных из майлара, заключаются в их термостойкости (до 150—170°), механич. прочности, устойчивости к различным хим. агентам, к обычному глажению. Вместо Al-фольги между прозрачными пленками в последнее время стали прокладывать очень тонкую майларовую пленку (толщиною 0,013 *мм*), металлизированную парами Al в высоком вакууме. О. Голосенко

10057. О желатине как о материале для шлихтования основ, в особенности из искусственного шелка.— (經糸糊料としてのゼラチン, 特に人絹織 物について) 化繊月報, Касэн гэппо, Japan Synth. Text. Monthly, 1955, 8, № 7, 16—21 (японск.)

Исследовано изменение вязкости р-ров различных сортов и видов желатины в зависимости от времени, т-ры и конц-ии. Связность нитей основы, шлихтуемых на машине со скоростью 110 *м/мин*, получается хорошей. Оптимальная конц-ия желатины в шлихтовочных р-рах — 1%. В результате расшлихтовки тканей в теплой воде и кратковременной отварки желатина полностью удаляется с волокна. Син Мей Хен

10058. Мокрая обработка тканей из природной и регенерированной целлюлозы широким полотном.— (Breite Naßbehandlung von Geweben aus nativer und regenerierter Zellulose.—), Melliand Textilber, 1957, 38, № 5, 565—566 (нем.)

Описаны три типа установок, выпущенных фирмой Дорнье-Гаубольд (ФРГ) для обработки тканей (Т) шириной до 180 *см*. Установка, состоящая из плюсовки, пропиточного устройства, подогревательной камеры и камеры для накатки Т на ролик большого диаметра предназначена для расшлихтовки, щел. обработки или для беления Т хлоритом; скорость прохождения Т составляет 60—90 *м/мин*. При непрерывных методах крашения Т предлагается использование высокотемпературного зрельника типа Рудольфа малой емкости (~ 30 *м*), удобного для чистки и наблюдения. Он особенно рекомендуется при крашении Т гидроновым синим, сернистыми, кубовыми и прямыми красителями, а также для проведения щел. запаривания суровой Т при подготовке к крашению. Производительность агрегата 20 000 *м* за 8 час. (при обслуживании 2 рабочими). Для улучшения прокраса Т предложена система из двух спаренных плюсовок с горизонтальным расположением валов. И. Козлов

10059. Эффективность оптического беления. Вебер (Die färberischen Auswirkungen einer Bleiche mit Weisstönern. Weber F.), Textil-Praxis, 1957, 12, № 6, 594—595, 10 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Эффект оптич. беления может быть выявлен только с помощью света, содержащего УФ-лучи. При искусств. освещении эффект отбелки не заметен. Прочность к свету коммерческих белящих продуктов довольно низка и белый цвет, получаемый с их помощью, не всегда соответствует желаемому оттенку. Отмечается отсутствие информации об устойчивости оптич. белящих в-в к нагреванию, сублимации, отношении их к органич. р-рителям и высокотемпературному крашению. Эти сведения были бы полезны при использовании продуктов для беления синтетич. волокон. И. Козлов

10060. Отварка и отбелка льняной и пеньковой пряжи и тканей. Сребров (Изваряване и избелване на ленени и конопени прежди и платове. Сребров Б.), Лека промишленост, 1956, 5, № 3, 33—36 (болг.)

Исследованы процессы отварки льна и пеньки с применением NaOH, Na_2CO_3, жидкого стекла, Na_2S, $NaHSO_3$, сульфорицината Na, синтетич. моющих препаратов и процесс беления отваренного волокна при помощи гипохлорита. Качество беления контролировалось по внешнему виду материала, потере веса, белизне, капиллярности, физ.-мех. показателям и т. д. Установлено, что при обработке пряжи или ткани нужно подбирать материал, примерно однородный по качеству, и строго соблюдать технологич. условия работы. Применение поверхностноактивных моющих продуктов облегчает проведение процессов и улучшает качество. З. Бобырь

10061. Причины повреждений целлюлозного волокна и их определение. Кузмек (Uzrok i odredivanje oštećenja celuloznih vlakana. Kuzmek Božidar), Tekstil, 1956, 5, № 4, 276—285 (хорв.; рез. англ., франц., нем.)

Рассмотрены возможные механич. хим., термич. и микробиологич. повреждения (П) целлюлозных волокон. У хлопчатобумажных тканей наиболее часто П возникают в процессе их беления; образование гидро- и оксицеллюлозы можно определить микроскопически, по Корнрейху, с помощью цинката Na или метиленовой голубой. Подробно описан случай образования хим. П хлопчатобумажной ткани в процессе ее опаливания. Применявшийся светильный газ содержал до 3% S (органич. и неорганич); возникающие при горении газа окислы, удерживались волокном и послужили причиной образования на ткани H_2SO_3 и H_2SO_4, во время ее замочки. При замене светильного газа чистой смесью $C_4H_{10}+C_3H_8$ образование П было устранено. З. Бобырь

10062. Антистатическая обработка. Рат, Бюлер, Зеннер (Die antistatische Präparation. Rath H., Bühler M., Senner P.), Reyon, Zellwolle und and Chemiefasern, 1957, 7, № 8, 549—556 (нем.)

С помощью лабор. установки для измерения заряда, возникающего в процессе трения движущейся нити, изучено влияние различных материалов и антистатич. препаратов (АП) на электризацию нитей из перлона и пана. Снижение электризации наблюдается при понижении коэф. трения, повышении электропроводимости поверхности материала, повышении диэлектрич. свойств среды, разделяющей трущиеся материалы. Установлено, что эффективность АП увеличивается с ростом длины молекул жировых в-в, повышающих их полярность. Однако эта закономерность часто нарушается стерич. факторами. Некоторые АП показывают периодич. изменение эффективности с ростом конц-ии продукта, что объясняется нарушением ориентации сорбционного слоя с нарастанием толщины пленки. Это явление также указывает, что электропроводимость поверхности волокна имеет подчиненное влияние на антистатич. свойства. Минер. масла показывают слабый эффект, так как они не образуют ориентированную сорбционную пленку и могут лишь понизить коэф. трения. Глицерин и сорбит в связи с наличием полярных групп и гигроскопич. свойств дают более благоприятный результат, но заметно уступают поверхностно-активным продуктам вследствие того, что молекулы их не ориентированы в перпендикулярном к поверхности волокна направлении. К. Маркузе

10063. Действие фосфатов и силикатов на шелк-сырец. (I). Влияние полимерных фосфатов на процесс обесклеивания шелка. Хирата, Кобаяси （リン酸塩およびケイ酸塩の絹糸に及ぼす影響. 第1報. 縮合リン酸ソーダによる練減について. 平田行， 小林正光）, 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Inds Japan, 1957, 13, № 3, 159—164 (японск.; рез. англ.)

Исследовано влияние р-ров пиро-, триполи- и метафосфата Na, метасиликата Na и мыла (М) на процесс обесклеивания шелка. Установлено, что (в условиях равной конц-ии и одинаковой т-ры) pH р-ров фосфатов (Ф) менее pH р-ров Na_2SiO_3 (I) и мыла; проницающая способность у Ф выше, чем у М, но ниже, чем у I; растворяющая способность по отношению к серицину наибольшая у I и наименьшая у М. Ниже 70° р-ры Ф и М не растворяют или почти не растворяют серицин, тогда как р-ры I в этих условиях оказывают значительное растворяющее действие. Обработка шелка р-рами М при т-ре $< 70°$ ведет к нарастанию веса волокон за счет отложения на них свободных жирных к-т или М. Обесклеивающее действие р-ров щел. солей связывается с уровнем pH и их проницающей способностью. Учитывая опасность частичного растворения фиброина при использовании I и загрязнения шелка жирными к-тами при использовании М, наилучшим обесклеивающим агентом признаются Ф. Л. Херсонская

10064. Отделка смешанных тканей из полиэфирного и хлопчатобумажного волокна. Хантер (Polyester fibre and cotton finishing blends. Hunter R. L.), Dyer, 1957, 118, № 2, 141, 143 (англ.)

Для стабилизации смешанной ткани из дакрона и хлопка нужна ее термич. обработка при 195—205°. Однако, при нагревании окрашенной ткани до т-ры $> 175°$ часто наблюдается сублимация красителей, что приводит к заметному изменению оттенка, особенно в случае смешанных окрасок. Фирмой Дюпон сконструирован аппарат с использованием ИК-излучателей (т-ра накала 650—760°). На этом аппарате ткань нагревается до 205—215° за 1 сек. Вследствие мгновенного процесса воздействия высокой т-ры возможность сублимации красителя устраняется. Испытания аппарата дали положительный результат. Фирмой сконструированы также новые машины для опаливания смешанных тканей. О. Славина

10065. Значение инфракрасных показателей красителей для крашения текстильных изделий военного назначения. Ганц (Die Bedeutung der Infrarot-Eigenschaften von Farbstoffen für das Färben von Militärartikeln. Ganz E.), Textil-Rundschau, 1957, 12, № 8, 425—432 (нем.)

Защитные окраски не должны контрастировать с естественным фоном не только в видимых, но и в ИК-лучах. С этой целью важно знать ИК-показатели применяемых красителей (К). Для защиты против ИК-фотографирования выявляют степень отражения окрасками лучей в области волн с λ 0,80—0,85 μ и для защиты против приборов ночного видения в области волн с λ 0,9—1,0 μ. ИК-характеристики применяемых К и окрашенных ими изделий определяют с помощью ИК-рефлектометра, ИК-фотографирования или более точно — спектроскопич. методом. Для удовлетворения предъявляемым требованиям красильную ванну обычно приходится составлять из нескольких компонентов. Хлопок и другие растительные волокна красят почти исключительно кубовыми К (иногда сернистыми К). Прямые и прямые упрочняемые Cu К, как правило, непригодны. Поскольку кислотные хромирующиеся

красители, за очень редкими исключениями, характеризуются недостаточной адсорбцией ИК-лучей, то при изготовлении шерстяных тканей приходится вводить в них примесь хлопка, окрашенного сернистыми К или вискозного штапельного волокна, окрашенного сажей (в процессе прядения). Для целей комуфляжа комбинируют К, дающие очень высокий и очень низкий процент отражения ИК-лучей. Красители, обладающие резко различными показателями отражения в областях волн λ 0,80—0,85 μ и λ 0,9—1,0 μ, непригодны к применению. Удовлетворительная маскировка окрашенных изделий достигается, когда процент отражения ими ИК-лучей в области λ = 0,80—0,85 μ, находится в пределах 35—60% — для зеленоватых тонов и в пределах 25—35% — для коричневых окрасок. Степень отражения окрасками лучей в области λ = 0,9—1,0 μ должна также находиться на уровне 25—35%. К. Маркузе

10066. Новое в области крашения синтетических волокон и их смесей. Вешович (Osvrt na novija tumačenja i zapažanja problematike bojenja sintetičkih vlakana i mešavina. Vešović Branko), Tekstilna ind., 1956, 4, № 6-7, 204—210 (сербо-хорв.)

Обзор современных методов крашения синтетич. волокон и их смесей с искусств. волокнами и шерстью. З. Бобырь

10067. Требования практики к современным аппаратам для крашения при высокой температуре. Эберхард (Forderungen der Praxis an moderne HT-Färbeapparate. Eberhard H.), Mitt. Text.-Ind., 1957, 64, № 5, 122—123 (нем.)

Высокая т-ра крашения повышает дисперсность красителя и скорость его диффузии в волокно. Метод крашения при т-ре > 100° представляет большой практич. интерес для крашения полиэфирных и полиакрилонитрильных синтетич. волокон, шерсти и вискозного волокна (на паковках). Особенно удовлетворительные результаты достигаются на аппаратах Шолла, в которых создается статич. избыточное давление, предотвращающее вскипание жидкости по пути к насосу. Фирма Шолл выпускает также лабор. красильные аппараты, используемые для разработки рецептуры и режима крашения изделий. И. Козлов

10068. Неравномерности при крашении текстильных изделий. Фрише (Unegalitäten in der Textilfärberei. Frische Julius), Dtsch. Textitechn., 1957, 7, № 6, 367—370 (нем.)

Рассматриваются причины, способы обнаружения и устранения различных видов дефектов (неравномерностей) крашения текстильных изделий (из хлопка, искусств. шелка, шерсти), возникающих вследствие плохого качества сырья, неудовлетворительной подготовки материала или неправильного проведения процесса крашения. О. Голосенко

10069. Красильная аппаратура на ярмарке в Милане. (Il macchinario per tintoria alla fiera di Milano. G. P.), Fibre e colori, 1956, 6, № 5, 169—173 (итал.)

Краткое описание нового красильно-отделочного оборудования, демонстрировавшегося различными фирмами на ярмарке в Милане (аппараты для крашения синтетич. волокон под давлением, новые типы плюсовок, автоматич. джиггеры с турбинатором, высокопроизводительные промывные аппараты, печатные машины и др.). Д. Кантер

10070. Крашение пряжи в трикотажном производстве. Севастьянов Н. В., Старокольский А. А., Легкая пром-сть, 1957, № 8, 35—36

Критически рассматриваются методы крашения пряжи, применяемые в трикотажной пром-сти. Все аппараты, установленные на предприятиях (ручные барки, КМ-5, КМ-16, КЦВ-120, КТ-100), имеют те или иные недостатки, препятствующие принятию какого-либо из них в качестве универсального аппарата для крашения пряжи различными видами красителей. Закрытые аппараты ящичного типа с двухсторонней циркуляцией при помощи пропеллерных насосов, используемые шерстяной пром-стью, экономичнее и производительнее ручных барок, применяемых трикотажной пром-стью для крашения пряжи в мотках. О. Голосенко

10071. Усовершенствование конструкции плюсовки. Гийметт (Growth and mechanics of padder construction. Guillemette D. V.), Canad. Text. J., 1957, 74, № 10, 63—66 (англ.)

Критический разбор технич. требований, предъявляемых к современной конструкции плюсовки и ее деталям. С. Светов

10072. Пропиточно-красильный агрегат ПАТ-110. Поляков Н. Н., Рыбаков Г. Л., Легкая пром-сть, 1957, № 8, 21—23

Подробно рассматривается конструкция опытного образца этого агрегата, монтируемого на Костромской ф-ке «Ременная тесьма». Агрегат предназначен для пропитки брезентовой тесьмы дубильным экстрактом, закрепляемым солями Cu и Cr с одновременным крашением материала сернистыми красителями в цвет хаки. Интенсификация процессов пропитки, крашения и промывки достигается использованием вибраторов электромагнитного типа. Приведены схема устройства вибраторов, общий вид агрегата и параметры технологич. процесса. О. Голосенко

10073. Изучение устойчивости к погоде хлопчатобумажных тканей, содержащих неорганические соединения. Часть II. Дальнейшие исследования по медно-хромовым обработкам. Роз, Бейли (A study of the weathering characteristics of cotton fabrics containing inorganic compounds. Part II: Further work on copper-chromium treatments. Rose G. R. F., Bayley C. H.), Text. Res. J., 1957, 27, № 7, 519-528 (англ.)

Изучено действие света и погоды на изменение механич. прочности и показателя вязкости суровой и беленой хлопчатобумажной парусины, обработанной: а) $CuCO_3$ и Cr_2O_3, б) Cr_2O_3 с последующей обработкой нафтенатом Cu и оксихинолатом Cu и в) смесями нафтената Cr с нафтенатом Cu или оксихинолатом Cu. Влияние соединений Cu изучено при двух уровнях конц-ий, а соединений Cr — при различных молярных соотношениях $Cr_2O_3:CuO = 1$, < 1 и > 1. В результате исследований подтвердился вывод, о том что молярное соотношение $Cr_2O_3:CuO = 1$ обеспечивает наилучшие результаты защиты при всех изученных смесях. Более высокая защита достигается в случае применения неорганич. соединений этих металлов, чем органич.; смеси Cr_2O_3 с нафтенатом Cu дают также высокий эффект, что, по-видимому, объясняется высокой степенью гидролиза нафтената Cu; оксихинолат Cu наиболее эффективен в сочетании с нафтенатом Cr. Нецеллюлозные примеси сурового волокна также содействуют защите целлюлозы от действия света и погоды. Часть I см. РЖХим, 1956, 26872. О. Голосенко

10074. Крашение акрилана металлосодержащими красителями с комплексом 1:2. Кордийо (Das Färben von Acrilan mit 1:2-Metallkomplexfarbstoffen. Cordillot P.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1957, 12, № 8, 567—571 (нем.)

Не содержащие сульфогрупп металлосодержащие азокрасители с комплексом 1:2 (ланазины) до последнего времени не применялись для крашения акрилонитрильных волокон в связи с их плохим сродством к этому волокну. Фирмой Sandoz (Швейцария) разработан новый метод крашения, обеспечивающий возможность ровного крашения акрилана ланазиновыми красителями в темные цвета при т-ре < 100°. Способ основан на применении органич. р-рителя (дила-

типа DB), эмульгированного анионактивным продуктом и на ведении процесса в минеральнокислой среде. Материал обрабатывают 20 мин. при 70° в р-ре 1 *г/л* Na_2CO_3 с применением моющих средств, затем отваривают 30 мин. при 100° в р-ре 1 *мл/л* H_2SO_4 и промывают. Подготовленный материал обрабатывают 5 мин. при 50° в р-ре 0,25 *г/л* сандопана TEL (диспергатор), вводят часть H_2SO_4, через 5 мин. — р-р красителя и еще через 5 мин. 2,5 *г/л* дилатина DB. Через 30 мин. добавляют еще 2,5 *г/л* дилатина DB и повышают т-ру в течение 45 мин. до 100°. Через 30 мин. вводят остальное кол-во H_2SO_4 и красят еще 30 мин. при 100°. Затем следует горячая, холодная промывка, обработка в течение 20 мин. в р-ре 2 *мл/г* неионогенного моющего средства при 70° и окончательная промывка. Весь процесс крашения ведут при модуле 1 : 40. Красителя берут до 6% (для черного цвета 8—12%) и H_2SO_4 4% к весу материала. Процент фиксации красителя составляет 90—98%, тогда как в отсутствие дилатина он не превышает 50%, а без подготовки материала на $H_2SO_4 < 25\%$. Полученные окраски имеют очень высокую прочность к мокрым обработкам и отличаются хорошей светопрочностью. О. Голосенко

10075. Новое в области непрерывного крашения тканей прямыми красителями. Нёйфанг, Янковский, Накжинский, Вагнер, Броккес, Мольцер (Neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der Kontinuefärberei mit substantiven Farbstoffen. Neufang, Jankowsky, Nakzynski, Wagner, Brockes, Molzer), Z. ges. Textilind., 1957, 59, № 11, 412—416 (нем.)

Основная трудность непрерывного метода крашения тканей (Т) связана с тем, что тон окраски может изменяться в зависимости от условий плюсования и субстантивных свойств смешиваемых красителей (К). На примере нескольких избранных К авторы вывели зависимость адсорбции от времени пропитки ткани, т-ры красильного р-ра и конц-ии К. Работа производилась на лабор. плюсовке, допускавшей варьирование параметров обработки, применительно к производственным условиям. Поглощение К волокном характеризовалось фактором субстантивности, определяемым как отношение оптич. плотности исходного р-ра К к оптич. плотности р-ра К, отжатого с Т. Производственные испытания подтвердили возможность совместного использования К только с одинаковыми графич. характеристиками. Те К, кривые которых пересекаются, могут быть использованы совместно лишь в условиях, отвечающих точке пересечения кривых. Замечено, что в некоторых случаях К оказывают взаимное влияние на субстантивные свойства, что связывается с содержанием Са в ткани. Для оценки пригодности той или иной комбинации К рекомендуется следующий практич. метод: в красильном р-ре при определенной т-ре пропитывают один за другим 10 отрезков (по 10 *г*) Т с погружением каждого на 20 сек. Образцы отжимают на лабор. плюсовке и запаривают 3 мин. Если образцы одинаковы по оттенку, то данная комбинация К пригодна для практич. использования. И. Козлов

10076. Возможности применения красителей с последующей обработкой медными солями. Цимбауэр (Upotreba i mogućnosti primene boja sa naknadnom obradom bakarnim solima. Zimbauer Karl), Tekstil. ind., 1955, 3, № 12, 14—16 (серб.)

Обзор развития и применения купрофениловых красителей (фирмы Geigy, Швейцария), требующих обработки медными солями для их закрепления. Купрофениловые красители применяют для крашения целлюлозных волокон (в виде тканей, пряжи, трикотажа), на которых они обеспечивают получение прочных к свету и мылу окрасок. При использовании красителей в набивке обработка медными солями производится после запаривания ткани. Указаны рекомендуемые режимы крашения и набивки. З. Бобырь

10077. Процесс пигментирования микродисперсными цибаноновыми красителями с использованием стабилизатора VP (ЦИБА) при аппаратном крашении. Лицлер, Ульрих (Pigmentiren auf Apparaten mit mikrodispersen Cibanonfarbstoffen unter Verwendung von Stabilisator VP CIBA. Litzler A., Ulrich P.), Textil-Rundschau, 1957, 12, № 6, 333—337 (нем.)

Для обеспечения хорошего равномерного прокраса пряжи (особенно сильно крученой) при крашении ее кубовыми красителями на аппаратах пользуются суспензионным методом. Красители применяют в микродисперсной форме. Процесс ведут при т-ре 30—60° в присутствии 2 *г/л* стабилизатора VP (фирма CIBA, Швейцария). Постепенно во время крашения добавляют 2 *мл/л* CH_3COOH (40%) и 10—40 *г/л* NaCl (в зависимости от конц-ии пигмента), вследствие чего достигается 97—100%-ное истощение ванны. После пигментирования пряжа промывается и окраска проявляется в р-ре гидросульфита и NaOH. Детально указан режим крашения хлопчатобумажных волокон и регенерированной целлюлозы в светлые и темные тона. Описанный способ рекомендуется для крашения пряжи в куличах, на шпулях и навоях, а также в виде мотков на аппаратах паковочной и завесной системы. Способ может быть использован и для крашения хлопка в волокне. И. Козлов

10078. Сернистое крашение хлопчатобумажных тканей на проходных аппаратах. Топалов, Наков (Сярно багрене на памучни платове на проходни апарати. Топалов К., Наков Л.), Лека промышленост, 1956, 5, № 3, 12—19 (болг.)

Опыт крашения хлопчатобумажных тканей сернистыми красителями на проходном аппарате, аналогичном типу СА-6, используемому в Советском Союзе, показал, что непрерывный метод обеспечивает высокую производительность (26.9 *м/мин.*) и постоянную по качеству продукцию. Приводятся данные по выбору технологич. режима крашения и рецептуры. Обработка окрашенной ткани бихроматом улучшает показатели прочности окрасок к мокрым обработкам и трению. З. Бобырь

10079. Аппаратное крашение хлопчатобумажного волокна. Николов (Апаратно багрене на памучно влакно. Николов П.), Лека промишленост, 1956, 5, № 5, 15—17 (болг.)

Практич. опыт крашения хлопчатобумажного волокна сернистыми красителями на циркуляционном аппарате. З. Бобырь

10080. Непрерывное крашение ацетатных, триацетатных и полиэфирных (териленовых) волокон по способу «Vapocol». Гарретт (The continuous dyeing of secondary cellulose acetate, cellulose triacetate, and terylene polyester fibre by the vapocol process. Garrett D. A.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, 73, № 8, 365—372. Duscuss., 372—374 (англ.)

Подробно излагаются результаты разработки фирмой ICI (Англия) нового ходового способа крашения тканей из указанных волокон дисперсными красителями (К), основанного на закреплении К в парах трихлорэтилена (I). Ткани плюсуют при 20—40° водн. дисперсией К, содержащей 5 *г/л* смачивающего в-ва и 25 *г/л* кристаллич. камеди (предварительно разваренной в воде), сушат, пропускают через камеру с парами I, обрабатывают 15—30 сек. в воде при 90—85° для удаления I с волокна, моют на мыльном р-ре и сушат. I имеет т. кип. 86,7°, но с парами воды дает азеотропную смесь (13,4 : 1), кипящую при 73,2°. Установлено, что 30—60 сек. обработки в парах I в подавляющем большинстве случаев достаточно для полноты

растворения и процесса диффузии К в волокна из ацетатного шелка и триацетата (степень фиксации К порядка 90%); ткани из териленового волокна требуют обработки в парах I ⩾ 3—5 мин. По этому методу достигаются темные окраски на ацетатных волокнах и только светлые и средние оттенки на терилене. Приводится схема и режим работы опытной полупроизводственной установки для непрерывного крашения тканей, работающей со скоростью 9 *м/мин* и рассчитанной на ткани шириною в 40 *см*. Стоимость крашения не дороже, чем при крашении по обычному методу, так как обеспечивается почти полная регенерация I. Для крашения смешанных тканей из указанных и целлюлозных волокон предлагается для плюсования применять смесь ацетатных и проционовых К в присутствии $NaHCO_3$. Проционовые К фиксируют на целлюлозе нагреванием ткани до 105°, после чего фиксируют дисперсные К в парах I. Приводятся данные об усадке тканей в парах I и допускаемом предельном натяжении волокон в процессе обработки. К. Маркузе

10081. Методы крашения полиэтилентерефталатных волокон. Лацко (Sposoby farbenia polyetyléntereftalátových vláken. Lacko Vladimir), Textil, 1956, 11, № 8, 242—245 (словацк.)

Проведение процесса крашения полиэфирных волокон в связи с тем, что они отличаются высокой кристалличностью и гидрофобностью, встречает большие затруднения. Из красителей (К) наиболее пригодны дисперсные К, обычно применяемые для ацетатных волокон. Для увеличения диффузии К в волокно в ванну вводят органич. ароматич. в-ва, способствующие набуханию волокна или повышают т-ру крашения. Однако органич. р-рители трудно вымываются из волокна (что ведет к снижению светопрочности окрасок) и иногда вызывают кожные заболевания, а повышение т-ры > 100° ведет к снижению мягкости изделий. В черный цвет красят смесью ароматич. аминов и нафтолов с последующим проявлением окраски в р-ре HNO_2. Термозольный метод крашения редко используется. Для крашения смесей полиэфирных волокон с шерстью, шелком, вискозным и ацетатным волокном иногда применяют пигментные К типа гелизаринов или орема. Смеси с вискозным волокном окрашивают двухванным способом, сначала дисперсными К, а затем кубовыми К (для вискозы) — или однованным способом с применением прямых К. З. Бобырь

10082. Реакционноспособные красители для текстильных изделий. Виккерстафф (Reactive dyes for textiles. Vickerstaff T.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, 73, № 6, 237—245. Discuss., 245—247 (англ.)

Процноновые красители (К), разработанные фирмой I. C. I., вступают в хим. связь с ОН-группами целлюлозы и этим обеспечивают получение окрасок, прочных к отварке в мыльном р-ре. В структуре К имеются сульфогруппы, придающие им растворимость в воде, и подвижные атомы галоида, обусловливающие хим. взаимодействие К с волокном. К обладают малой адсорбционной и высокой диффузионной способностью. Крашение ведут при 20°, т. к. более высокая т-ра ускоряет нежелательную побочную р-цию гидролиза К. Для усиления выбирания К волокном вводят в ванну электролиты и через 30 мин. соду, которая нейтрализует выделяющуюся галоидоводородную к-ту и тем самым способствует полноте хим. взаимодействия между К и волокном. В результате красильная ванна быстро истощается. При применении К в плюсовании и печати рекомендуется бикарбонатный способ проявления. Ассортимент процноновых К пока весьма ограничен, но ведется интенсивная работа по расширению палитры. В статье приводятся экспериментальные данные по определению адсорбционной и диффузионной способности некоторых марок процноновых К и доказательства образования их химич. связи с волокном. См. РЖХим, 1957, 61751. К. Маркузе

10083. Прочное крашение искусственного шелка. Маити (Fast colours on artificial silk. Maiti S. K.), Indian Text. J., 1957, 67, № 802, 614-616 (англ.)

Результаты практич. опыта прочного крашения вискозного шелка нафтолами и кубовыми красителями. Приводится список кубовых красителей, наиболее пригодных для проведения процесса крашения при т-ре > 100°. О. Голосенко

10084. Некоторые наблюдения в крашении пряжи и тканей из диацетил- и триацетилцеллюлозы. Олпин, Вуд (Some observations on the dyeing of dicel and tricel yarns and fabrics. Olpin H. C., Wood J.), J. Soc. Dyers and Colourists, 1957, 73, № 6, 247—257. Discuss., 257—258 (англ.)

Показано, что на ацетатном шелке (АШ) и триацетатном волокне (ТВ) можно обеспечить получение глубоких оттенков с помощью дисперсных, нерастворимых азо- и диазотирующихся красителей. Способы крашения, основанные на применении в-в, вызывающих набухание волокна или использовании т-ры > 100°, имеют значение только для ТВ. Комбинации азокрасителей, пригодные для крашения обоих видов волокон, часто показывают на АШ и ТВ различное изменение оттенка в процессе глажения, что связано с изменениями степени агрегации красителей под влиянием т-ры. Проявляемые (диазотирующиеся) темно-синие и черные красители дают лучшие результаты, чем красители, не требующие проявления; в качестве проявителя красителей на ТВ рекомендуется 3-окси-2-нафтойная к-та, которая обеспечивает бо́льшую устойчивость окрасок к действию щелочей. Некоторые дисперсные голубые красители антрахинонового ряда, обладающие способностью к ионизации, характеризуются повышенной чувствительностью к действию света и окислителей; это ограничивает их применение для крашения АШ, но не препятствует использованию для крашения ТВ, на котором они не ионизируются. И. Козлов

10085. Новая загустка для печатания кубовыми красителями. Бацын Н. П., Текстильн. пром-сть, 1957, № 8, 35—36

При печати кубовыми красителями по штапельным тканям и подвергаемым начесу хлопчатобумажным тканям успешно применены в качестве загустителей пектиновый клей (ПК) — отход сахарной пром-сти и нейтрализованный бардяной клей (БК) — отход спиртоводочной пром-сти. Для нейтр-ции БК добавляют 75—80 *г* NaOH (40%) на 1 *кг* клея. Эти продукты полностью заменили применявшиеся ранее на Первой ситценабивной ф-ке камедные, трагантные, декстриновые или крахмальные загустки и при этом удешевили стоимость и улучшили качество печати (более яркие и более глубокие оттенки, легкая вымываемость загустителей из ткани). Примерный состав печатной краски (в *г/кг*): 200 кубового красителя в пасте, 200 поташа (1 : 1 с водой), 80—110 ронгалита, 520—450 ПК или БК. Для купирования красок из броминдиго, тиоиндиго красного С, тиоиндиго черного БЛ и кубового оранжевого применяют загустку из 120 K_2CO_3 (1 : 1 с водой), 150 БК, 150 ронгалита и 580 воды. Для купирования красок из кубового золотисто-желтого ЖХ, кубового ярко-зеленого Ж и кубового красно-коричневого Ж применяют щел. загустку без ронгалита следующего состава (в *г/кг*): 150 NaOH (40%), 150 K_2CO_3 (1 : 1 с водой), 700 БК. О. Голосенко

10086. Вытравная расцветка крашеных тканей из ацетатного шелка, найлона и смешанных тканей из ацетатного и вискозного шелка. Бертолина,

Броджи, Скарпелла (Corrosione colorata di tessuti in acetato, acetato-viscosa e nailon. L'impiego di biossido di tiourea accoppiato con coloranti per acetato selezionati e con particolari coloranti diretti. Giacomo Bertolina, Armando Broggi, Alberto Scarpella), Tinctoria, 1956, 53, № 3, 108—110 (итал.)

Новый способ получения вытравных расцветок на тканях из ацетатного шелка, найлона и смешанных из ацетатного и вискозного шелка, окрашенных дисперсными азокрасителями, основан на применении в качестве восстановителя двуокиси тиомочевины (манофаста). Этот восстановитель более стоек, чем ронгалит, и не разлагается от действия к-т. Указываются марки красителей, пригодные для расцветки.

Д. Кантер

10087. **О двухфазном способе закрепления печатных красок гидросульфитом. Элёд, Грезер** (Über das Fixieren von Rrucken nach dem Zweiphasen-Druckverfahren mit Hydrosulfit. Elöd E., Graeser W.), Textil-Praxis, 1957, 12, № 6, 569—572, 10 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Двухфазный (коллорезиновый) способ печати тканей кубовыми красителями находит широкое применение в пром-сти. Он позволяет производить вызревание ткани через неограниченное время, т. к. набитые краски не изменяются под действием влаги и воздуха. Авторами разработана технология проведения процесса с использованием нового спец. типа зрельника, выпущенного фирмой Монфортс (ФРГ). Этот зрельник состоит из обогреваемого паром (через двойную рубашку) стального барабана большого диаметра, поверхность которого защищена от коррозии тефлоном (политетрафторэтилен), и второго, также обогреваемого паром, малого барабана. Барабаны покрыты одним бесконечным прорезиненным сукном (из неопренового каучука, устойчивого до 145°). Перед зрельником установлена плюсовка, в которой осуществляется пропитка напечатанной ткани щел. р-ром гидросульфита (75 *мл* NaOH, уд. в. 1,35, 30 *мл* этанола, 10 *г* буры и 60 *г* $Na_2S_2O_4$ в 1 *л* р-ра). Оплюсованная ткань зажимается между большим барабаном и сукном, где за счет т-ры барабана и влажности ткани создается герметич. паровая среда, обеспечивающая оптимальные условия для протекания физ.-хим. процессов, приводящих к фиксированию красителя на волокне за время 10—20 сек. (при скорости движения ткани 22—42 *м/мин*). Обогнув большой барабан, ткань укладывается самокладом в тележку. Неопреновое сукно проходит далее через мойное устройство, подсушивается и подогревается на малом барабане и вновь возвращается на большой барабан. Чистку тефлонового покрытия барабана производят периодически. При прохождении через барабан набитая сторона ткани должна быть обращена к сукну. Это предотвращает загрязнение тефлонового покрытия и содействует диффузии красителя в толщу ткани. На этой конструкции зрельника были проведены также опыты запаривания тканей, оплюсованных кубовыми красителями (по суспензионному способу), а также прямыми красителями, опыты по быстрой расшлихтовке тканей панкреатич. и бактериальными амилазами при 120°. Эти опыты показали обнадеживающие результаты.

И. Козлов

10088. **Промывка тканей широким полотном. Мутон** (Le lavage des tissus au large. Mouton J.), Teintex, 1957, 22, № 4, 253, 255—256, 259, 261—262, 265, 267 (франц.)

Сравнительная оценка различных способов интенсификации и рационализации процесса промывки тканей. В основном использованы материалы статьи В. Кюстера (см. РЖМаш, 1956, 28065), пополненные новыми данными. Наилучшая эффективность промывки тканей широким полотном достигается посредством создания условий, обеспечивающих: а) полоскающее действие жидкости в сочетании с прожимом ткани, б) интенсивное омывание ткани струями воды, в) турбулентное движение жидкости, г) ударное действие жидкости на поверхность материала.

К. Маркузе

10089. **Очистка хромсодержащих сточных вод от установок для электролитического хромирования печатных валов. Петерс** (Chromathaltige Abwässer aus Druckwalzen-Verchromungsanlagen und ihre Reinigung durch Einschaltung des «Lancy-Verfahrens». Peters Werner), Z. ges. Textilind., 1957, 59, № 10, 395—397 (нем.)

При промывке хромированных печатных валов в промывной жидкости накапливается значительное кол-во хромовой к-ты. Учитывая, что предельная конц-ия хромовой к-ты в сточных водах не должна превышать 1 *мг/л*, необходимо применение процесса обезвреживания. Способ обезвреживания, предложенный Lancy (США), основан на восстановлении Cr^{IV} в Cr^{III} с помощью р-ра SO_2 и последующем осаждении Cr^{III}. По этому способу печатные валы, извлекаемые из хромировочной ванны, сперва промываются в сосуде, служащем для сбора и дальнейшего использования солей хромовой к-ты. Следующая промывная ванна содержит циркулирующий водн. р-р SO_2. В этой ванне происходит р-ция: $2H_2CrO_4 + 3H_2SO_3 = Cr_2(SO_4)_3 + 5H_2O$. Дальнейшая промывка осуществляется чистой водой и образующиеся сточные воды спускаются в канализацию, как безвредные. В восстановительную ванну SO_2 подается из бомбы. Когда в этой ванне конц-ия хромовых солей повышается до 120—140 *г/л*, р-р перекачивают в сборник, где с помощью $Ca(OH)_2$ сульфат хрома осаждается в виде $Cr(OH)_3$.

О. Славина

10090. **Новое в современной химической отделке тканей. Янежич** (Novosti u savremenoj hemiskoj apreturi. Janežič Žitomir), Tekstilna ind., 1956, 4, № 6-7, 193—199 (сербо-хорв.)

Обзор новых методов хим. отделки целлюлозных, полушерстяных и шерстяных тканей для придания им улучшенного вида, рельефных эффектов и спец. свойств.

З. Бобырь

10091. **Вытяжка и усадка хлопчатобумажных тканей в процессе обработки. Попович, Джинович** (Istezanje i skupljanje pamučnih i cel tkanina pri procesima dorade. Popovič Petar, Dinovič Katica), Tekstilna ind., 1956, 4, № 6-7, 199—203 (сербо-хорв.)

Исследованы вытяжка и усадка тканей при механич. воздействиях (каландрирование, начёс) и в процессах мокрых обработок, в зависимости от природы волокна (хлопок, регенерированная целлюлоза), номера пряжи, степени крутки нитей, плотности ткани по утку и основе, вида переплетения и других факторов. Ткани из регенерированной целлюлозы при механич. обработках вытягиваются больше хлопчатобумажных. Степень вытягивания прямо пропорциональна плотности по утку и давлению на каландре (при каландрировании круглое сечение нити превращается в эллиптическое, с большой полуосью вдоль основы). Усадка исследовалась после стирки в р-ре мыла (5 *г/л*) при 60° и сушки при 65°; она происходит главным образом по основе (размеры по утку даже несколько увеличиваются). Величина усадки находится в обратной зависимости от плотности ткани по утку; у вискозных тканей она выше, чем у хлопчатобумажных.

З. Бобырь

10092. **Отделка целлюлозных тканей искусственными смолами для придания им несминаемости и пони-**

женной усадки. Беделян (Апретиране на целулозните тъкани с изкуствени смоли за придаване трайни свойства на немачкаемост и несвиваемост. (В порядък на обсъждане). Беделян О.). Лека промишленост, 1956, 5, № 6, 10—15 (болг.).

На основе советского опыта разработана технология отделки хлопчатобумажных и вискозных тканей меламиноформальдегидными и мочевиноформальдегидными смолами. В виде катализатора применяли NH_4Cl. Сушку пропитанных и хорошо отжатых тканей производили при 60—70° в воздушной сушилке, конденсацию — на сушильных барабанах при 115—120°. Каландрирование тканей улучшало их блеск и гриф. Наилучшие результаты получены со смолами меламиноформальдегидного типа. З. Бобырь

10093. Несминаемая отделка тканей. Часть 2. Процесс отделки мочевиноформальдегидными смолами. Сегарра-Санчес (Acabados inarrugables. Part 2. Cegarra Sánchez José), Ingeniería text., 1956, 23, № 119, 106—107, 109—111, 113, 115—117, 119 (исп.)

Подробно рассмотрены хим. и технологич. проблемы, связанные с отделкой вискозных тканей смолами мочевиноформальдегидного типа. Хорошую пропитку ткани водн. р-ром мономера достигают при pH 8—9 и наличии добавки поверхностноактивного в-ва (2 *г/л*); для отжима применяют валы диам. 30—40 *см*, обтянутые мягкой резиной (давл. 8—10 *т*). Сушку производят на ширильной раме, досушку — на барабане с сукном. Конденсацию смол в присутствии катализатора из органич. к-т ведут 2—3 мин. при 150—160°, а в случае минер. к-т — 10 мин. при 120°. После конденсации ткань промывают 1 час при 50° в р-ре, содержащем 0,5% Na_2CO_3 и 0,1% синтетич. детергента, и прополаскивают водой. Контроль процесса состоит в проверке следующих показателей: при пропитке — вязкости (4—7 *спуаз*) и pH р-ра (не свыше 8), при сушке — pH смоченного образца (4—4,5) и степени миграции смолы, при полимеризации — угла раскрывания (смятия). Угол смятия определяется на образцах (45 × 15 *мм*), вырезанных из ткани под углом 45° к основе и утку, сложенных поперек и выдержанных 3 часа под нагрузкой 500 *г*; он отсчитывается по угломеру через 5 мин. и через 1 час после снятия груза. Часть I см. РЖХим, 1957, 67273. З. Бобырь

10094. Влияние противосминаемых аппретов на светопрочность красителей. Базаван, Шромм (Despre influenţa apreturilor pentru neşifonare asupra rezistenţei la lumină a coloraţilor. (Comportarea coloranţilor direcţi din ţară la apreturile ureo-formaldehidice). Bazavan I., Schromm M.), Ind. textila, 1957, 8, № 6, 266—270 (рум.; рез. русск., нем., франц., англ.)

Излагаются результаты исследования влияния обработки хлопчатобумажных тканей мочевиноформальдегидными смолами на изменение светопрочности окрасок прямыми красителями румынского произ-ва. Значительное снижение светопрочности (на 2—3 балла) отмечено для окрасок хризофенином, прямым розовым М, прямым бордо AN и повышение светоустойчивости для ряда окрасок, закрепленных солями Cr и Cu, а также подвергнутых диазотированию и сочетанию на волокне. О. Голосенко

10095. Повышение стойкости пропитки технических тканей. Георгиева (Увеличаване трайността на импрегнацията при техническите тъкани. Георгиева М.), Лека промишленост, 1956, 5, № 2, 33—34 (болг.)

Для придания тканям водоотталкивающих свойств с сохранением воздухопроницаемости применяется однованная пропитка эмульсией, содержащей парафин (7%), стеарин (24%), желатина (6%), NH_4OH (2,4%) и $(CH_3COO)_3Al$ (30%), либо двухванная пропитка эмульсией из парафина, стеарина, желатины и мыла с последующей обработкой ткани р-ром $(CH_3COO)_3Al$. Полученный гидрофобный эффект устойчив к стирке (с мылом) при 60°, а также к бактериологич. и к атмосферным влияниям. З. Бобырь

10096. Придание текстильным материалам непромокаемости и водоотталкивающих свойств. Роша (Imperméabilisation et hydrophobation des textiles. Rochas Paul), Teintex, 1957, 22, № 5, 349—350, 353, 355—356, 359, 361—362, 365, 367—368, 371, 373—374 (франц.)

Рассмотрены явления набухания, смачиваемости, гидрофобности волокон и поведение ткани при воздействии дождя. Обсуждаются различные хим. способы обработки тканей для придания им гидрофобных свойств и методы контроля качества пропитки. О. Славина

10097. О некоторых вопросах устойчивой гидрофобной отделки. II. Технологическая часть. Кралик, Гал (A tartós vízlepergető kikészítés néhány kérdése. II. Gyártástechnológiai rész. Králik Iván, Gál István), Magyar textiltechn., 1956, № 10, 385—386 (венг.)

Даны рекомендации по проведению технологич. процесса гидрофобной отделки тканей из целлюлозных волокон с помощью фобита (Ф) — коммерч. продукта типа хлористого стеариламидметилпиридиния. При плюсовании ткани на плюсовке со 100%-ным отжимом применяют конц-ию Ф в 5 *г/л* (Ф разводят в денатур. сп., потом разбавляют водой). Конц-ии > 5 *г/л* бесполезны, так как избыточное кол-во Ф целлюлозой не связывается и вымывается при первой же стирке. Для нейтр-ции HCl, выделяющейся при взаимодействии Ф с целлюлозой, вводят CH_3COONa (33% от кол-ва Ф). Рекомендуется импрегнирование производить при т-рах до 40° (нагревания до более высокой т-ры р-р не выдерживает), сушку — при т-рах порядка 60—65° (при скоростях воздуха, обеспечивающих высыхание ткани за время не > 10—12 мин.), конденсацию — при 120° в течение 20 сек. Обработанную ткань после конденсации моют в р-ре 2 *г/л* мыла и 1 *г/л* соды при 40—45° и затем тщательно прополаскивают водой. Достигаемый гидрофобный эффект после 10 стирок заметно не понижается. Часть I см. РЖХим, 1957, 61783. Г. Ю.

10098. Применение кремнийорганических соединений для придания текстильным материалам и бумаге огнестойких и водоотталкивающих свойств. Вейгель (Organosiliziumverbindungen zum Unbrennbarmachen und zur Hydrophobierung von Textilien und Papier. Weigel Kurt), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1957, 83, № 14, 403—404 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обработка текстильных материалов полимерными кремнийорганич. соединениями придает им огнестойкость, пониженную усадочность, устойчивость к гниению и гидрофобность при сохранении их воздухопроницаемости. Пропитку водорастворимыми силиконатами производят при т-ре ~ 20° с последующей сушкой материала при повышенной т-ре. pH р-ра регулируют добавкой неорганич. или органич. к-т. Р-р силиконата следует защищать от соприкосновения с CO_2 воздуха. Пример состава: 10 *мл* метанола или этанола, 10 *мл* Na-метилсиликоната, 1 ч. янтарной к-ты и 5 ч. лимонной к-ты. Аналогичные результаты дает смешанный р-р 7 ч. метилтриацетоксисилана, 7,5 ч. метилсилиций-трифосфата и 1 ч. силиконового масла АК13 в 35 ч. изопропилового спирта. О. Славина

10099. Водоотталкивающая обработка текстильных материалов силиконами: изучение механизмов двух способов. Уотт (Water-repellent treatment of textiles with silicones: studies on the mechanisms of two processes. Watt J. A. C.), J. Text. Inst. Trans., 1957, 48, № 6, 175—192 (англ.)

Изучена эффективность 2 типов кремнийорганич. соединений: высокореактивного полиметилсилоксана (I)

и умеренно реактивного полидиметилсилоксана (II), как гидрофибирующих агентов на хлопчатобумажном, вискозном, ацетатном и синтетич. волокнах. 1—2%-ные эмульсии этих продуктов с добавкой солей Sn (2%) или Zr (5%) наносили на ткань по методу плюсования. Затем следовала сушка и прогрев 5—7 мин. при 150°. Установлено, что при обработке ткани эмульсией I с применением жирорастворимой соли олова ($Sn(C_8H_{15}O_2)_2$), в качестве катализатора, эффект водоотталкивания достигается главным образом за счет образования вокруг волокна нерастворимой пленки. При обработке ткани эмульсией II с применением водорастворимого оксихлорида циркония образования пленки не наблюдается. Высокий водоотталкивающий эффект в этом случае объясняется гидрофобными свойствами продуктов гидролиза Zr-соли. Кроме того $ZrOCl_2$ видоизменяет поверхность волокна, облегчая образование силоксановых связей. Эти различия в механизме взаимодействия объясняют почему при повторных стирках ткань, обработанная **I**, быстро утрачивает свои водоотталкивающие свойства без заметной потери силиконов, а обработанная II не снижает своих гидрофобных свойств, пока содержание силиконов на ткани не понизится до ~ 0,5%. И. Козлов

10100. Водонепроницаемая пропитка. Методы испытания и приборы. Гюнтер (Das Wasserdichtmachen. Prüfung und Prüfgeräte. Günther Rudolf), Z. ges. Textilind., 1956, 58, № 13, 499—503 (нем.)

Обзор методов испытания и применяемых для этой цели приборов. Указана рецептура пропиток различного типа. Н. Гордон

10101. Меламиновые смолы в отделке текстиля. Ливальд (Melaminske smole u visokom oplemenjivanju tekstila. Liewald F.), Tekstil, 1956, 5, № 5, 386—396 (сербо-хорв.)

Опыт применения немодифицированной и частично этерифицированной меламиноформальдегидной смолы («кассурит») для обработки хлопчатобумажных и вискозных тканей с целью придания им рельефной поверхности, серебристой и лощеной отделки. Указаны рецептура и технологич. режимы обработки, вкратце рассмотрено влияние плотности, влажности, натяжения ткани и других факторов на достигаемый эффект. Описано также применение указанных продуктов для снижения сминаемости и усадки тканей. З. Бобырь

10102. Связующие вещества для нетканых материалов. Шервуд (Binders for nonwoven fabrics. Sherwood Neil H.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, 46, № 9, 323—325 (англ.)

Связующие в-ва (СВ) находят практич. использование в формах: водн. р-ров (поливиниловый спирт, клей, казеин, альгинат и др.); органич. р-ров (каучук в бзл.); термопластич. волокон (поливинилхлорид, полиамиды, полиэфиры и др.); термопластич. или термозатвердевающих порошков; водн. эмульсий (поливинилацетат, полиакриловые смолы, латексы из НК и СК). Наибольшее практич. применение имеют эмульсии, благодаря их пожарной безопасности и простоте обращения. Приводятся отдельные примеры приготовления нетканых материалов с использованием различных СВ. Отмечается, что несмотря на достигнутые успехи в производстве нетканых материалов некоторые проблемы остаются еще не разрешенными. К ним относятся вопросы получения тяжелых и толстых склееных тканей, обеспечения высокой прочности изделий, стойкости СВ к старению и свету. Автор дает некоторые рекомендации, направленные на уменьшение этих недостатков. И. Козлов

10103. Применение формальдегида в текстильной промышленности. Виньёль (L'aldehyde formique réactif important dans l'industrie textile. Vigneul Edgard), Ind. text., 1957, № 846, 383—389 (франц.)

Обзор. Свойства формальдегида и его производных, взаимодействие его с различными химич. продуктами и целлюлозными волокнами, методы анализа. О. Славина

10104. О силиконах и их применении в отделке текстильных материалов. Сообщения 2—5. Вельцин, Хаушильд (Über Sillikone und ihre Anwendung in der Textilveredlung. 2.—5. Mitt. Weltzien W., Hauschild G.), Melliand Textilber., 1956, 37, № 3, 316—320; № 4, 449—452; № 5, 575—579; № 6, 695—701 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

2. Исследованы строение двух образцов силиконов (С) и характер хим. процессов, протекающих при конденсации. Показано, что во всех случаях конденсация протекает с участием кислорода и прекращается в его отсутствие. В практич. условиях применения С окислителем является кислород воздуха. Л. Беленький

3. Конденсация силиковых препаратов в субстанции или на волокне сопровождается потерей С в виде газообразных выделений. Размер потери увеличивается с повышением т-ры конденсации, поверхности пленки и при наличии катализаторов твердения. Установлено, что газы, содержащие кремний, выделяются главным образом в момент твердения продукта. При чистом силиконовом препарате они наблюдаются при 180—200°, а в присутствии катализатора твердения при 100—120°. Изучен размер потери С на текстильных волокнах разной природы при различной т-ре и длительности конденсации. Сделаны попытки определить свойства и состав выделяющихся газообразных продуктов разложения С.

4. Опыты по пропитке текстильных волокон С из р-ров в CCl_4 показали, что С не обладают свойством субстантивности. В процессе пропитки С поглощаются механически и фиксируются только в результате последующей термич. конденсации. Поэтому размер поглощения С зависит главным образом от величины поверхности волокон и конц-ии продукта в ванне. Микроскопич. и электрономикроскопич. исследования показывают, что силиконы образуют на волокнах поверхностную пленку, сглаживающую структурную неоднородность волокон.

5. Хлопчатобумажная, ацетатная и перлоновая ткани (Т) были обработаны эмульсиями С, р-рами С в CCl_4, а также парафиновой эмульсией (ПЭ). Условия пропитки и конденсации соответствовали указаниям фирм — изготовителей продуктов. В результате сопоставления технич. показателей обработанных Т установлено, что эмульсии С дают совершенно одинаковые результаты пропитки, что и р-ры С в органич. р-рителе. Эффективность С в отношении водоотталкивающих свойств, сообщаемых ими перлону и ацетатному шелку, заметно превышает эффективность ПЭ. На хлопчатобумажных тканях эффективность этих пропиток оказалась одинакового порядка. Силиконовая пропитка более устойчива к действию повторных стирок на перлоновом волокне и наименее устойчива на хлопчатобумажном волокне. Устойчивость эффекта пропитки С к действию хим. чистки заметно превышает устойчивость эффекта пропитки ПЭ (на любых волокнах). Разрывная прочность Т после пропитки несколько снижается, что объясняется увеличением гладкости поверхности волокон. Хлопчатобумажные и перлоновые Т, пропитанные С, показывают меньшую сминаемость и повышенную устойчивость к истиранию. Наилучшую устойчивость к истиранию показывают Т, пропитанные ПЭ. 1 сообщение см. РЖХим, 1957, 58739. К. Маркузе

10105. Специфичные растворители для анализа смесей текстильных волокон. Прегер (Selective solvents for analyzing textile fiber mixtures. Praeger Siegfried S.), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, 46, № 14, 497—498 (англ.)

Составлена таблица растворимости текстильных волокон в различных р-рителях, руководствуясь которой легко произвести хим. анализ смешанных изделий. Указаны также специфичные р-рители для идентификации отдельных типов волокон и условия их использования. Триацетатное волокно различают от ацетатного шелка по растворимости в $CHCl_3$; найлон 6 от найлона 66 — по растворимости в диметилформамиде; дакрон — по растворимости в *м*-крезоле. Виньон отделяют от других волокон растворением его в C_6H_5Cl, акриловые волокна — в KSCN или NH_4SCN, шерсть — в NaOCl, шелк — в $ZnCl_2$. Для проведения анализа рекомендуется пользоваться стеклянным тиглем. К. Маркузе

10106. **Влияние атмосферы на результаты измерений при контроле качества текстильных изделий. Жердик** (Utjecaj atmosfere na tekstilna mjerenja. Zerdik Mladen), Tekstil, 1956, 5, № 1, 7—11 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

Рассмотрено влияние т-ры и влажности воздуха на результаты измерений механич. прочности и других показателей текстильных изделий; приведены графики для корректирования результатов в соответствии со степенью влажности воздуха. З. Бобырь

10107. **Величина rH. Ее измерение и практическое значение для определения требуемого восстановительно-окислительного потенциала при кубовом крашении. Фанке** (Die rH-Wert-Messung und ihre praktische Bedeutung für die Bestimmung des erforderlichen Redox-Potentials für die Küpenfärberei. Fanke Werner), Dtsch. Textiltechn., 1957, 7, № 5, 317—319 (нем.)

Даются общие понятия о методах определения редокспотенциала и практич. данные по измерению rH в красильных ваннах, содержащих лейко-кубовый краситель. Использование индикаторного метода для этой цели невозможно. Потенциометрич. титрование красильных ванн осуществляют 2%-ным р-ром $K_3Fe(CN)_6$, применяя платиновый электрод с каломельным полуэлементом. В связи с высокой щелочностью ванн стеклянные электроды не могут быть использованы. Для поддержания постоянной т-ры необходимо наличие термостата. Равновесный потенциал устанавливается за 10 мин. И. Козлов

10108. **Оценка эффективности отбелки флуоресцентными (белящими) веществами. Аллен** (Evaluation of whitening efficiency of fluorescent whitening agents. Allen Eugene), Amer. Dyestuff Reporter, 1957, 46, № 12, 425—432; Soap and Chem. specialties, 1957, 33, № 7, 40—44, 93, 95, 97 (англ.)

При обработке текстильных материалов оптич. отбеливающими средствами (ООС) белизна их повышается за счет конверсии УФ-лучей в световые лучи голубого цвета. Последние с одной стороны гасят желтый оттенок материала и с другой повышают его светлоту. В противоположность ООС обычные подцветочные красители и пигменты типа ультрамарина, устраняя желтизну ткани, не повышают, а понижают ее светлоту. Взамен грубых визуальных методов сопоставления эффективности ООС при дневном освещении при более точных работах применяется их оценка с помощью флуориметра. Этот прибор дает надежные результаты при использовании одного и того же вида ООС, но при сопоставлении эффективности ООС различных типов требует введения спец. коррективов. Делаются попытки сконструировать универсальный флуориметр, свободный от этого недостатка. В этом приборе предусматривается применение источника УФ-излучения со спектром, близким к дневному свету, и спец. комбинации из светофильтров и фотоэлемента в качестве фоточувствительного устройства. И. Козлов

10109. **К вопросу искусственного загрязнения при оценке качества моющих веществ. Тейхман** (Das Problem der künstlichen Anschmutzungen bei der Bewertung von Waschmitteln. Teichmann Lothar), Dtsch. Textiltechn., 1957, 7, № 8, 462—466 (нем.)

Для оценки эффективности различных моющих продуктов (МП) необходимо в установленных условиях наносить на ткань стандартный вид загрязнения и производить промывку при определенных параметрах. Для приготовления загрязняющей смеси предложен следующий рецепт (в *г*): А. 100 каолина, 60 сланцевой (шиферной) муки, 10 черной окиси железа и 30 ацетиленовой сажи смешивают до получения однородного порошка. Кол-во частиц, превышающих 7,5 μ, должно быть < 5%; Б. 30 эстамола GZ (VEB — Fettchemie ГДР) и 10 ланолина затирают (при легком нагревании) в однородную пасту; В. 120 чертежной туши (Perltusche); Г. 140 воды. А смешивают с 80 В и затирают с Б, подцвеченным остатком туши; затем добавляют Г. Получают 500 *г* загрязнения с 60%-ным содержанием сухих в-в; его расфасовывают по 1,0 *г* в запаянные ампулы. Метод испытания: полоску стандартной ткани обертывают вокруг двух дисков мешалки и укрепляют на них пружинными кольцами так, чтобы из ткани образовался вертикально расположенный полый цилиндр. Мешалку вводят в цилиндрич. стакан емк. 1 *л* (с диаметром, превышающим на 15—20 *мм* диаметр цилиндра из ткани), наполненный 750 *мл* воды, содержащей 1 *г* загрязнения. Образец обрабатывают в нем 10 мин. при 50° и 80—100 об/мин. мешалки; затем, сюда же вводят 250 *мл* воды, содержащей навеску МП, и обрабатывают далее в течение требуемого времени при необходимой т-ре. После процесса испытания мешалку с образцом погружают по 10 раз в теплую и холодную воду, снимают образец, прополаскивают в воде, отжимают и сушат утюгом. Эффективность МП устанавливают по результатам определения степени белизны образцов. О. Голосенко

10110. **Элементарные расчеты для химиков-текстильщиков и типичные примеры их практического использования. Космаенко, Вешович** (Elementi stručne računice za tekstilne hemičare i praktična na tipičnim primerima. Kosmaenko Konstantin, Vešović Branko), Tekstilna ind., 1956, 4, № 2, 59—65 (серб.)

Подобраны элементарные ф-лы, используемые при хим. и технологич. расчетах в текстильной пром-сти, поясненные примерами расчета модуля ванны, загрузки красителей и хим. материалов, нахождения требуемого объема по величине уд. веса, уд. веса по градусам Боме, расчета смесей и р-ров. Даны примеры стехиометрич. расчетов и т. д. З. Бобырь

10111. **Расчет смесей. Милькович** (Račun mešanja (smese). Miljković Borivoje), Tekstil, 1956, 5, № 4, 301—304 (сербо-хорв.)

Указываются ф-лы и графич. способ решения простейших задач на пропорции, возникающих при составлении двухкомпонентных смесей и р-ров. З. Бобырь

10112 Д. **Исследование процессов крашения капрона, шерсти и полушерстяных тканей кубовыми и сернистыми красителями. Клемин Н. Г.** Автореф. дис. канд. техн. н., Ленингр. текстильн. ин-т, Иваново, 1957

10113 П. **Способ крашения изделий из полиакрилонитрила. Барт** (Verfahren zum Färben von Polyacrylnitril-Erzeugnissen. Barth Karl). Пат. ГДР 12200, 6.10.56

Найдено, что изделия из полиакрилонитрилового волокна могут быть легко окрашены сернистыми красителями в средние тона (голубого, зеленого, оливкового, коричневого и серого цвета), если в красильную ванну, содержащую сернистый краситель Na_2S и NH_4OH,

ввести $NaHCO_3$ с тем, чтобы pH ванны вначале крашения был ~ 10. Для усиления выбирания красителя применяют добавку глауберовой соли. Способ пригоден также для однованного крашения смешанных изделий из полиакрилонитрилового и вискозного (или хлопкового) волокна. П р и м е р. В 20 *л* горячей воды растворяют (при кипячении) 500 *г* Na_2S (кристаллич.) и 500 *г* сернистого зеленого BB. Р-р вливают в нагретую до 50° ванну, содержащую в 300 *л* воды 75 *мл* конц. NH_4OH, 750 *г* $NaHCO_3$ и 1 *кг* глауберовой соли. В эту ванну, имеющую pH ~ 10, вводят 10 *кг* отваренного полиакрилонитрилового волокна и красят при постепенно повышающейся до 100° т-ре. После 30 мин. обработки при 100° добавляют 2 *кг* глауберовой соли и кипятят еще 1—1,5 часа. Окраску окисляют, промывают, мылуют при 50°, промывают, обрабатывают комплексными соединениями Cu (на базе искусств. смол) и промывают. Для улучшения прядильных свойств волокна материал обрабатывают замасливателем.

О. Голосенко

10114 П. Способ получения цвета хаки (Procédé de préparation de nuances kaki) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Франц. пат. 1116126, 4.05.56

Для крашения изделий в цвет хаки, который при ИК-фотографировании дает на пленке такой же оттенок, что и хлорофилл, а следовательно, пригоден для целей камуфляжа, применяют нерастворимые, образуемые на волокне азокрасители. Последние могут быть нанесены на хлопчатобумажное волокно при помощи обычных методов крашения или печати. Указанными свойствами обладают красители, получаемые путем сочетания α-нафтиламида дифиниленоксид-3-окси-2-карбоновой к-ты (I) с диазосоединениями из 1-амино-2,5-дихлорбензола, 1-амино-2-хлор-5-трифторметилбензола или 1-амино-2-метил-5-нитробензола. П р и м е р. Хлопчатобумажную ткань плюсуют р-ром, содержащим в 1 *л* воды 8,3 *г* **I**, предварительно растворенного в 30 *мл* ализаринового масла, 20 *мл* денатурированного спирта и 25 *мл* NaOH (уд. в. 1,36). Сухую нафтолированную ткань пропускают на диазораствор, содержащий 25 *г/л* стойкого диазосоединения из 1-амино-2,5-дихлорбензола (стабилизированного $Al_2(SO_4)_3$ и содержащего 20% основания). После прохода через воздушный зрельник ткань пропускают на проходном аппарате через р-р 10 *г/л* Na_2CO_3 (при 30°), промывные и мыловочные отделения. Материал при этом окрашивается в прочный защитный цвет с зеленоватым оттенком, в ИК-лучах не отличимый от цвета хлорофилла.

А. Голосенко

10115 П. Метод повышения устойчивости холодных печатных красок. С а в а д а, О б а я с и (ナフトール染料顕色剤による顕色用捺染糊を安定化する方法. 澤田一男, 大林謙朗); 住友化學工業株式會社, Сумитоми кагаку когё кабусики кайся. Японск. пат. 1983, 24.03.55

Для повышения устойчивости печатных красок, содержащих диазосоли, предлагается введение в состав краски карбазолтетрасульфата натрия. П р и м е р. 1 *г* нафтола AS растворяют в 0,7 *мл* ализаринового масла, 1,1 *мл* NaOH (уд. в. 1,38) и 40 *мл* горячей воды. Этим р-ром пропитывают хлопчатобумажную ткань при 60—65°, отжимают и сушат. По нафтолированной ткани печатают краской, состоящей из 3,5 *г* стойкой диазосоли прочно-алого NGG, 55 *г* трагантной загустки, 2 *г* карбазолтетрасульфата натрия и 39,5 *мл* воды. Печатная краска не изменяет своих свойств после стояния 48 час.

Син Мен Хен

10116 П. Способ получения нерастворимых азокрасителей в печати. Б р е й г, Г л и т е н б е р г (Verfahren zur Erzeugung von Eisfarben im Zeugdruck. B r e i g K u r t, G l i e t e n b e r g E u g e n) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 948595, 6.09.56

Для получения нерастворимых азокрасителей на волокне ткань набивают печатной краской, содержащей смесь азосоставляющей и диазоаминосоединения, полученного из алкил- или алкоксидихлоранилина и 2-алкиламино-5(4)-сульфобензойной кислоты и имеющего строение (I), в котором R — алкил или алкоксигруппа, R′ — алкил и X — галоид. Краситель проявляют запариванием в нейтр. среде. В печатную краску не требуется добавлять в-ва, связывающие щелочь или отщепляющие к-ту. П р и м е р: р-р 1 моля диазотированного 1-амино-2-метил-4,5-дихлорбензола и разб. содовый р-р медленно приливают в слабощел. р-р 1,1 моля 2-этиламино-5-сульфобензойной кислоты. После 4-час. перемешивания сочетание заканчивается и диазоаминосоединение высаливают поваренной солью. 60 *г* смеси, состоящей из экв. кол-в полученного диазоаминосоединения и 1-(2′,3′-оксинафтоиламино)-2-этоксибензола смешивают с 50 *мл* спирта, 15—20 *г* NaOH 32,5% и 300 *мл* воды, вливают в 500 *г* загустки и доводят водой до 1000 *г*. Этой пастой печатают ткань и запаривают 5—10 мин. в нейтр. зрельнике. Печатная краска отличается хорошей стойкостью.

Н. Абрамова

10117 П. Рецепт восстановительной вытравки. М о р и т а, Н а й т о (拔色劑. 森田茂夫, 内藤省三) [住友化學工業株式會社, Сумитомо когаку когё кабусики кайся]. Японск. пат. 3183, 12.05.55

Для усиления восстановительного действия ронгалита при набивке вытравной бели по окрашенным фонам в состав печатной краски обычно вводят антрахинон и его производные или же ароматич. четвертичные аммониевые соли. Однако многие антрахиноновые производные не растворимы в воде, а аммониевые соединения, как катионактивные в-ва, вызывают нежелательное вспенивание красок. Для устранения этих недостатков предлагается вводить в состав бели соли четвертичных пиридиниевых оснований, и в частности соли пиридиния, пиколиния, лутидиния и т. д. П р и м е р. Приготовляют печатную краску, содержащую (в *г/кг*) ронгалита 250, воды 250, трагантной загустки 470, хлористого N-метил-αγ-лутидиния 30. Указанной белью набивают хлопчатобумажную ткань, окрашенную холодными красителями (диазо-α-нафтиламин по β-нафтолу), сушат, запаривают и промывают в горячем р-ре, содержащем 5 *г/л* силиката и 5 *г/л* мыла. Затем следует промывка холодной водой и сушка ткани.

Син Мен Хен

10118 П. Метод заключительной химической отделки текстильных изделий. К а т о д а, К а т о (纖維製品加工法. 門田重孟, 加藤讓) [大和紡績株式會社, Ямато босэки кубасики кайся]. Японск. пат. 3199, 12.05.55

При использовании метилольных производных мочевины, меламина и других аминопластов в отделке тканей из целлюлозных волокон для повышения несминаемости изделий часто понижаются их механич. прочность, разрывное удлинение и, в особенности, прочность на истирание. Кроме того, с помощью указанных соединений трудно обеспечить однородный результат обработки и устойчивость пропиточных р-ров к хранению. Для устранения указанных недостатков предлагается новый способ отделки тканей искусств. смолами с применением поливинилового спирта, получаемого омылением поливинилацетата. П р и м е р. 10 *г* поливинилового спирта (степень полимеризации 600, полностью омыленный) растворяют при 60° в 70 *г*

CH_2O (36%), нейтрализованного едким натром; затем добавляют р-р 1 г NaOH и 3 г Na_2CO_3 в 20 мл воды, а также смесь 70 г CH_2O (26%) и 32 г ацетона, нейтрализованную NaOH. Полученный смешанный р-р нагревают до 90°, оставляют стоять > 10 час. и доводят водой до 1 л. Отдельно готовят другой р-р: к 53 г мочевины добавляют 112 мл CH_2O (36%) (нейтрализованного NaOH до pH 8,5), нагревают при 80° в течение 10 мин. и доводят водой до объема в 500 мл. К этому р-ру добавляют 250 мл первого р-ра и доводят водой до 1 л. В качестве катализатора добавляют NH_4Cl или щавелевую к-ту. Приготовленным полуконденсатом при 20° пропитывают в течение 10 мин. образец штапельной саржи. Ткань отжимают (степень отжима 95%), сушат 45 мин. при 75°, прогревают 20 мин. при 150°, обрабатывают в 0,25%-ном р-ре марсельского мыла в течение 10 мин. при 50°, промывают водой и сушат. Пропитанный р-р после трехдневного стояния свойств не изменяет. Син Мен Хен

10119 П. Обработка тканей и других материалов (Treating fabrics, of other materials) [Levey Co., Inc., F. H.]. Англ. пат. 735234, 17.08.55

Водная эмульсия, применяемая для нанесения покрытий на ткани, состоит из латекса термопластичной смолы (полиметилметакрилата, сополимера бутадиена и акрилонитрила, сополимера винил- и винилиденхлорида или сополимера винилхлорида и акрилонитрила), стабилизированного небольшими кол-вами водорастворимых мыл (олеината Na или натриевыми, калиевыми и аммониевыми солями жирных к-т). Эмульсия дополнительно может содержать соли сополимеров стирола с кислыми эфирами полимеризующихся поликарбоновых к-т (напр., с неполным бутиловым эфиром малеиновой, итаконовой или фумаровой к-ты), пигменты (фталоцианиновый синий, зеленый или сажу) и термореактивные смолы (бутилированные меламино- или мочевиноформальдегидные смолы, неалкилированные мочевиноформальдегидные смолы, сульфированные фенолформальдегидные смолы или алкидные смолы). Осаждение эмульсии, нанесенной на ткань, осуществляется при действии паров к-т (HCl, H_2SO_4, но лучше CH_3COOH или смеси HCOOH и CH_3COOH), взаимодействующих с мылами и уничтожающих их стабилизирующее действие. Покрытие затем подвергают термообработке. Б. Киселев

10120 П. Последующая обработка окрасок (After treatment of dyeings) [General Aniline & Film Corp.]. Англ. пат. 735619, 24.08.55

Для закрепления окрасок (или печати) их обрабатывают в ванне, содержащей продукт конденсации дициандиамида, формальдегида и соли аммония (I), соединение меди (II) и аминокарбоновую к-ту (III). Для поддержания pH р-ра ~ 7 вводят соду либо буферные смеси, содержащие муравьино-, уксусно- или борнокислые соли аммония (или щел. металлов). I получают конденсацией 0,5—1,0 моля аммонийной соли, 1,5—2,5 молей CH_2O и 1,0 моля дициандиамида в течение 4 час. при pH 5,0—6,8 и т-ре 95—98°. Из аммонийных солей пригодны: хлорид, бромид, фосфат, тиоцианат, сульфат или ацетат NH_4; II применяют в виде хлорида, ацетата, гидроокиси и стеарата Cu; из III пригодны: глицин, аланин, пролин, саркозин, диметилглицин, аминомасляная, α-аминоизокапроновая, аспарагиновая, глутаминовая, диметиласпарагиновая к-ты. З. Панфилова

См. также: Св-ва хлопковой целлюлозы 10189. Строение и св-ва шерсти 2833Бх, 2857Бх, 2859Бх. Строение и св-ва шелка 8164. Крашение синтетич. волокон 9968. Пропитка тканей смолами 9846, 9864. Титрометрич. определение красителей 7734.

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

10121. Коллаген как многофазная и многокомпонентная белковая система. Зайдес А. Л., Михайлов А. Н., Легкая пром-сть, 1957, № 8, 25—27

Коллагеновую ткань молодой крысы экстрагировали цитратным буфером (pH 4,0). Из экстракта путем диализа был выделен проколлаген (I). Фракция I и остаток, не растворившийся в цитратном буфере, были исследованы методом рентгеновского структурного анализа, электронной микроскопии и гистохимии. I обладает такой же поперечной полосатостью, такими же межплоскостными расстояниями и таким же отношением к гистохимическим р-циям, как и коллаген. Остаток после отделения I представляет собой ранее не описанный волокнистый белок, отличающийся от I и названный колластромином. Частицы I образуют как бы футляр на нитях колластромина. Проколлагеновая и колластроминовая микрофазы являются многокомпонентными, так как содержат кроме белковых молекул мукополисахариды (хондроитинсерную и гиалуроновую к-ты). О. Матвеева

10122. Белковый состав свиной шкуры. Галицкий Б., Чернов Н. В. Научн. тр. Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, 1957, сб. 8, 18—38

Проведенное разделение белковых фракций показало, что свиная шкура по сравнению с бычьей содержит больше белков, растворимых в фосфатном и цитратном буферах, меньше коллагеновой фракции и больше остатка, включающего ретикулин и эластин. Различие в соотношении белковых фракций по трем топографич. участкам (огузок, пола, вороток) выражено сильнее, чем у бычины. В средних слоях свиной шкуры содержание белков, извлекаемых цитратным буфером, больше, чем в наружных. Отношение белкового азота к остаточному в свиной шкуре и бычине составляет близкие постоянные величины и может служить одним из критериев оценки качества сырья. При выделке шкур по единой методике происходит частичное разрушение коллагена главным образом за счет потери проколлагена при кислотных и кислотно-солевых обработках. Это позволяет признать правильной замену пикелевания солеванием. При диализе проколлагенового р-ра образуются волокна, которые при сушке ацетоном или спиртом дают пленку с т-рой сваривания 65° и пределом прочности при растяжении ~ 5 $кГ/мм^2$. Р. Колчина

10123. Расчеты и эксплуатация многосекционных аппаратов для выработки кож. Квяткевич И. К., Левашова Е. П., Легкая пром-сть, 1957, № 4, 19—21

Приведены основные параметры и расчеты шнекового многосекционного аппарата для произ-ва подошвенных кож. Подтверждена возможность проведения в таких аппаратах отмочно-зольных и преддубильных операций. На основе полученных данных разработаны временные методики. Шнековые аппараты можно применять также для проведения процесса растительного дубления. Длина аппарата зависит от его производительности, кол-ва сырья, загружаемого в одну секцию, общей длительности обработки сырья в аппарате, максим. жидкостного коэф., диаметра аппарата и коэф. заполнения секции. В ряде случаев может оказаться эффективным совмещение в одном аппарате всех преддубильных и дубильных операций. При этом дубильные операции проводят по противотоку со сливом отработанной жидкости из соответствующей секции, а преддубильные операции — по прямотоку. Р. Колчина

10124. **Об улучшении метода ускоренного дубления кож для низа обуви. Левенко П. И.,** Легкая пром-сть, 1957, № 3, 13—16

Обязательным компонентом букета в процессе дубления является синтан АН, содержащий большое кол-во солей. При существующем способе дубления р-ры уже после обработки первой партии загрязняются неорганич. солями. Использование отходных соков для разварки экстракта также увеличивает накопление солей. Все это резко повышает потери таннидов в результате их высаливания. Учитывая дефицитность растительных таннидов, необходимо изменить существующую методику дубления, приняв дубление в 3 фазы с использованием соков для одной циклопартии. Экстракты нужно разваривать на воде, применять отработанные р-ры для совмещенного проведения залички, солевания и хромирования, вместо синтана АН применять синтетич. дубители миним. зольности.

Р. Колчина

10125. **Влияние режима дубления на химический состав и число выхода подошвенной кожи. Метелкин А. И., Шестакова И. С.,** Научно-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-т кож. обуви. пром-сти, 1956, сб. 26, 49—62

Исследовалось влияние начальной конц-ии дубящего сока, различных типовых букетов дубителей и метода дубления на хим. состав кожи и число выхода. Примененные букеты дубителей (в %): 1) танниды (Т) дуба 80, дубящие синтана АН 20; 2) Т дуба 20, Т ели 60, дубящие синтана АН 20; 3) Т дуба 60, дубитель ПЛ 20, дубящие синтана АН 20. Для всех трех букетов дубителей при однофазном дублении с ростом начальной конц-ии дубящего сока увеличивается весовой выход готовой кожи, кол-во необратимо связанных Т, повышается число продуба и улучшается использование Т. Наибольшее число выхода получено при дублении 3-м букетом. При снижении начальной конц-ии дубящего сока кол-во необратимо связанных Т в готовой коже уменьшается. Кол-во обратимо связанных Т при изменении начальной конц-ии сока почти не меняется. Дубление Т ели обеспечивает более высокое число продуба по сравнению с Т дуба. Число продуба выше при 2-фазном дублении.

Р. Колчина

10126. **Проблема получения дубителей в Югославии и их применение. Сиди** (Problematika domaćih tanina i njihova upotreba. Sidi Aron), Koža i obuća, 1957, 6, № 2, 49—51 (сербо-хорв.; рез. англ., нем.)

В Югославии из растительных дубителей имеются экстракты каштана и дубовой древесины. Для первой фазы дубления рекомендуется обработанный мягкими щелочными средствами (сульфит, бисульфит, тринатрийфосфат и т. п.) каштановый экстракт и сульфитированный дубовый экстракт. Плотность соков должна постепенно увеличиваться от 1,5—2,0° Bé до 8,0° Bé, а pH падать от 5,2—5,8 до 4,0—4,2 за этот же период, если вторая фаза дубления происходит уже в барабане. Для защиты соков от ферментации употребляют фенолы или крезолы. Применяя отработанные соки для предварительного дубления, следят за тем, чтобы отношение таннидов к нетаннидам не превышало 1:10. Для предварительного дубления кожи для верха обуви хорошо в букет вводить 20—25% квебрахового экстракта, так как он придает мягкость.

З. Лебедева

10127. **Теплое совмещенное хромовое дубление кож для верха обуви. Хохлов Ю. И., Филимонов В. П.,** Легкая пром-сть, 1957, № 8, 48—49

Предложено совмещенное хромовое дубление кож яловой группы, козлины и конских передов, которое проводят при повышенной т-ре, совмещая пикелевание и хромовое дубление. Голье после мягчения и фасонирования промывают в баркасе при 37—38°, затем загружают в барабан на солевую ванну (4% NaCl от веса голья), т-ра 37—38°. В барабаны заливают на ходу через полую ось 0,52—0,56% H_2SO_4 (т-ра 37—38°), через 5 мин. заливают расчетное кол-во подогретого хромового экстракта. Т-ра р-ра в начале дубления должна быть 37—38°. Готовые кожи по физ.-мех. и хим. показателям соответствуют ГОСТу. Полностью изжиты стяжка и садка лицевой поверхности, так как основность хренового сока в начальный период дубления не превышает 24—27%. Длительность процесса сокращается до 6—7 час. вместо 11—12 по единой методике. Кроме того, наблюдается прирост площади кожи, который тем больше, чем выше конц-ия Cr_2O_3 в р-ре.

Р. Колчина

10128. **Практические аспекты при хромовом дублении. Симпозиум 52-го ежегодного собрания Американского Общества химиков-кожевников.** — (Practical aspects of chrome tanning. Rept. Sympos. held 52nd annual meeting Amer. Leather Chemists Assoc. Mackinac Island, Michigan, June 20, 1956, J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1957, Suppl., № 5, 46 pp.) (англ.)

10129. **Влияние температуры на взаимодействие между гольем опойка и растворами дубящих хромовых солей. Канаги** (Influence of temperature on the reaction of a chrome tanning solution with calfskin squares. Kanagy Joseph R.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1957, 52, № 3, 142—155. Discuss. 155—156 (англ.)

Сухое обезвоженное ацетоном гольё (2 *г*) перед дублением выдерживали в воде до полного обводнения и затем дубили различным кол-вом солей Cr с основностью 33,3%. В качестве восстановителя хромпика был применен SO_2. Т-ра дубления изменялась от 0° до 50°.

С. Бреслер

10130. **Некоторые вопросы производства кожи для верха обуви.**— (Certain points of interest to upper leather tanneries.—), Tanner, 1956, 11, № 3, 19—21; № 4, 29—31 (англ.)

При пикелевании оптимальная конц-ия соли 8%, оптимальный pH отработанного пикеля 3,6. Излишняя маскировка хромовых солей вредна, нельзя вносить маскирующие средства во всех операциях (начиная от пикеля и кончая нейтр-цией). При хромировании не следует повышать основность в самой ванне, правильнее применять два различных хромовых сока: в начале с более низкой основностью, в конце — с высокой основностью. Т-ра сваривания кожи должна быть 90°. Кол-во бихромата 2,5—3,0% от веса голья вместо 6%, применявшихся ранее. Для получения кожи с более плотным лицевым слоем голье хромируют, во избежание стяжки лицевого слоя хорошо нейтрализуют мягким нейтрализующим средством, жируют половинным кол-вом жиров, додубливают растительными таннидами или синтанами, красят и затем окончательно жируют. Начало см. РЖХим, 1957, 43345.

З. Лебедева

10131. **Влияние небольших количеств жира на прочность кожи растительного дубления. Помрой** (The influence of small quantities of oil on the tensile properties of vegetable-tanned split hides. Pomeroy C. D.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1957, 41, № 3, 106—108 (англ.)

Предварительно обезжиренные р-рителями сравнимые группы образцов кожи обрабатывали р-рами сульфированного минер. масла в ацетоне таким образом, чтобы получить в кожах 0; 0,5; 1; 2; 4; 8; 16 и 32% жирующего материала. С увеличением содержания жира до 16% предел прочности при растяжении, удлинение и нагрузка при разрыве повышаются. Увеличение содержания жира в коже сверх 16% уже не ока-

зывает влияния на эти показатели. Опыты с применением минер. масла, рыбьего жира, олеиновой к-ты дали аналогичные результаты. Различие между исследованными жирами по их влиянию на механич. свойства кожи не обнаружено. И. Этингоф

10132. Действие сернокислого магния на кожу хромрастительного дубления при наполнении. Щукина Н. Г., Шестакова И. С., Научн. тр. Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, 1957, сб. 9, 16—21

Изучено влияние некоторых солей на свойства кожи. Наполнение кожи $MgSO_4$ не изменяет коэф. дубности, но после обработки водой его значение в наполненной коже снижается незначительно, а в ненаполненной на 16%. Это можно объяснить тем, что $MgSO_4$ коагулирует несвязанные танниды и тем самым затрудняет их диффузию в р-р при обработке водой. Некоторое кол-во $MgSO_4$ довольно прочно связывается с активными группами белка и при обработке водой не удаляется (2,7%). При наполнении кожи $MgSO_4$ хим. взаимодействие, обезвоживание структурных элементов и изменение микроструктуры повышают т-ру сваривания кожи. При увеличении содержания $MgSO_4$ в коже повышается доля остаточной деформации при одновременном уменьшении упругой деформации. При небольшом содержании $MgSO_4$ истираемость кожи практически не изменяется. С увеличением кол-ва $MgSO_4$ до 25% истираемость наполненных кож возрастает на 25%. Р. Колчина

10133. Гидрофобизация кожи препаратами типа велана. Копьев А. А., Зайончковский А. Д., Ябко Я. М., Парини В. П., Парамонов В. Г., Глузман Г. М., Григориади М. Г., Легкая пром-сть, 1957, № 7, 23—25

Для повышения водостойкости кожи применили препарат № 246 (хлорид алкоксиметилпиридиния). Навеску препарата растирали в ступке с равным кол-вом спирта и постепенно вводили необходимое кол-во воды, подогретой до 40°; далее нагревали смесь до 50° при непрерывном помешивании. Кожу пропитывали 2%-ной суспензией препарата в течение 1 часа, а затем подвергали термообработке при 120° 30 мин. Кожи хромового дубления гидрофобизируются препаратом значительно лучше кож растительного дубления. Наилучшие результаты дает обработка кожи препаратом до отделки. Намокаемость кож после обработки снижается вдвое. Паро- и воздухопроницаемость практически не меняются. Р. Колчина

10134. Нитроцеллюлозные лаки. Соммер (Nitro cellulose lacquers. Sommer J.), Australas. Leather Trades Rev., 1956, 52, № 12, 15, 17—18 (англ.)

Обзор по применению нитроцеллюлозных лаков в кожевенной пром-сти. И. Э.

10135. Краски для кожи на растворителях. Шоу (Solvent finishes for leather. Shaw Robert), Leather Manufact., 1956, 73, № 3, 26—29 (франц.)

Кратко описаны водостойкие краски для кож, содержащие в качестве связующего нитроцеллюлозу (или винильные смолы) и органические р-рители.

Б. Брейтман

10136. Определение содержания хрома в коже экспресс-методом. Стернина М. Г., Малькова Е. П., Легкая пром-сть, 1957, № 6, 29

10137. Экспресс-метод определения хрома в производстве кожи. Кульберг, Чайковский, Альтерзон (製革生產過程中的快速測鉻法), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 7, 328—329, 332 (кит.)

Перевод. См. «Легкая пром-сть», 1951, № 3, 40—41.

10138. Теплота взаимодействия кожи с полярной и неполярной жидкостями. Орешков Н. А., Уч. зап. Белорусск. ин-т нар. х-ва, 1957, вып. 3, 157—162

Для исследования взаимодействия кожи с жидкостями был применен метод калориметрии. Установлена зависимость между микроструктурой и тонкой структурой кожи, особенно заметная в отдушистой коже. Энергия межмолекулярных связей слагается из энергии полярных связей и энергии неполярных липофильных связей. Суммарная энергия липофильных связей в коже составляет примерно 1/4 часть энергии полярных связей у кожи с плотным лицом и 1/2 часть у кожи с отдушистым лицом. Отдушистость (рыхлость микроструктуры) в первую очередь зависит от нарушения липофильных связей. Для получения кожи плотной структуры следует избегать излишне интенсивной механич. обработки и возможно более полно сохранять в коже содержащиеся в ней диаминокислоты. Р. Колчина

10139. Влияние механических свойств коркового слоя на износостойкость меха. Савельев А. И., Научн. тр. Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, 1957, сб. 9, 24—31

Установлено, что корковый слой является основным слоем волос, определяющим их механич. свойства. Вводится показатель крепости волосяного покрова, характеризующийся усилием, необходимым для отрыва от кожной ткани меха пучка волос с площади 1 $мм^2$. Крепость волосяного покрова показывает, что износостойкость меха зависит как от кол-ва волос на единице площади меха, так и от крепости их на разрыв, и может служить мерилом носкости мехов независимо от метода их выделки и окраски. Упрочнение меха для повышения его износостойкости должно идти по пути увеличения крепости волос путем изменений в строении кератина или путем покрытия поверхности волос меха различными пленкообразующими в-вами. Р. Колчина

10140. Изучение диффузии основных сульфатов циркония в желатину. Порт (Etude de la diffusion des sulfates basiques de zirconium dans la gélatine. Portes Pierre), Bull. Assoc. franç. chimistes inds cuir, 1957, 19, № 2, 31—38 (франц.)

Пробирки с делениями наполняли до половины горячим 15%-ным водн. р-ром желатины, содержащим натриевую соль сульфоализарина. На образовавшийся гель наливали р-р основного сульфата Zr. Диффузия р-ра соли Zr определялась по изменению цвета ализарина от желтого до красного. Изучено влияние на скорость диффузии наличия в р-ре разных кол-в органич. к-т, конц-ии ZrO_2, повышающихся конц-ий молочной к-ты (I). Диффузия солей Zr в гель желатины ускоряется при добавлении в р-р I и при повышении конц-ии ZrO_2. При наличии в р-ре I область диффузии солей Zr более гомогенна. Уксусная к-та и I позволяют получать р-ры, которые диффундируют в значительной мере при pH, более высоких, чем те, при которых обычные р-ры коагулируют. Наличие в р-ре 0,5 моля I на 1 моль ZrO_2 достаточно, чтобы область диффузии солей Zr в гель желатины была гомогенной. К-та, присутствующая в р-ре, диффундирует быстрее, чем соли Zr. И. Этингоф

10141. Кислотность и буферные свойства дубильных растворов. Френкель П. Я., Красухин М. Н., Михайлов А. Н., Научно-исслед. тр. Центр. н.-и. ин-т кож.-обувн. пром-сти, 1956, 26, 3—11

Для определения в дубящих р-рах содержания органич. к-т и их солей, оказывающих большое влияние на процессы дубления, было применено потенциометрич. титрование со стеклянным электродом. К 50 *мл* дубильного р-ра (для конц. р-ров уд. в. 1.100; для диффузионных соков 1,020) постепенно добавляют р-р 0,5 н. щелочи, и после каждой добавки определяют pH. Условные интервалы титрования, характеризующие определенную степень кислотности: 1) до pH 5,0; 2) до pH 6,5; 3) до pH 8,0; и 4) до pH 8,0—11,5. При определении содержания солей слабых к-т, характеризующих

буферную емкость системы, титруют 0,5 н. р-ром HCl до pH 2,0. По данным потенциометрич. титрования строят кривые, которые дают четкую и типичную характеристику кислотности и буферных свойств системы. З. Лебедева

10142. **Применение отработанных сульфитцеллюлозных щелоков для дубления. IV. Кривые титрования и кривые сорбции различных сульфитцеллюлозных экстрактов. Сакимото** (亜硫酸パルプ廢液鞣劑化の研究. IV. リグニン劑の滴定曲線と吸着曲線. 先本勇吉), 日本畜産學會報, Нихон тикусан гаккайхо, Japan J. Zootechn. Sci., 1955, 26, № 3, 145—147 (японск.; рез. англ.)

Проведено сравнительное изучение кривых сорбции и титрования для шести сульфитцеллюлозных экстрактов (СЭ) и природных дубителей. Очищенный обычным методом СЭ имеет типичную кривую титрования с определенной кривизной; буферное действие его мало. Кривая сорбции СЭ при различных pH отличается от кривых сорбции растительных дубителей. Формы кривых сорбции и титрования изменяются при усложнении хим. обработки исходного СЭ. О. Матвеева

10143. **Животные клеи в современном мебельном производстве. Гилл** (Animal glues in the modern furniture plant. Gill Robert C.), Furnit. Manufacturer, 1957, 78, № 2, 20, 22—24, 26 (англ.)

Обзор свойств животных клеев и преимуществ их применения в современном мебельном произ-ве. И. Э.

10144. **Экономическая эффективность производства клея и желатина на специализированных заводах. Краснов С.**, Мясная индустрия СССР, 1957, № 4, 45

Отмечена нецелесообразность произ-ва клея и желатины в цехах мясокомбинатов, так как такое произ-во характеризуется незначительным объемом, низким уровнем техники и технологии и более низким качеством продукции. Организация этого произ-ва на крупных специализированных з-дах повышает выход продукции, улучшает качество клея и желатины и снижает себестоимость. О. Матвеева

10145. **Новая технология производства костяного клея. Кроль Ю., Хохлова З.**, Мясная индустрия СССР, 1957, № 4, 33—34

Новая технологич. схема произ-ва клея состоит из следующих процессов: измельчения костей (до размеров 30—35 *мм*); обезжиривания их импульсным методом холодной водой, обесклеивания во вращающихся автоклавах, очистки (отстаиванием и центрифугированием), упаривания (в вакуумных аппаратах) и консервирования клеевых бульонов, желатинизации и сушки гранул клея. Общая продолжительность произ-ва клея сокращается с 15 до 3 суток. Качество клея повышается. О. Матвеева

10146. **Исследование трех видов желатины. Эймс** (Studies on three types of gelatin. Ames W. M.), J. Sci. Food and Agric., 1957, 8, № 3, 169—173 (англ.)

Желатина для опытов была получена из сухожилий быка 3 способами: длительной щел. обработкой, короткой и длительной обработкой к-той. В исследуемых образцах желатины определяли общий и амидный азот и потери азота в процессе обработки коллагена (К). Общее содержание азота в сухожилиях было 18,0—18,39%. Кол-во общего азота в желатине длительной кислотной обработки было такое же, как и в желатине щел. обработки. В желатине короткой кислотной обработки было такое же кол-во амидного азота, как в исходном материале. Данные изменений содержания азота приводят к заключению о том, что К представляет собой белковое соединение, связанное с некоторым незначительным кол-вом сопутствующих в-в, в состав которых входят мукопротеины. Последние удаляются из К при щел. обработке. В результате кислотной обработки К из него удаляются и другие экстрактивные в-ва. Удаление амидного азота из К при обработке его к-той или щелочью не играет существенной роли в процессе получения желатины. Предложен метод очистки К для получения высококачественной желатины. Л. Сосновский

10147. **О стерилизации сухой желатины. Майр, Кеммерер** (Ein Beitrag zur Frage der Entkeimung von Trockengelatine. Mayr G., Kaemmerer H.), Mitt. Versuchsstat. Gärungsgew., 1957, 11, № 1—2, 9 (нем.)

Описаны опыты стерилизации сухого желатинового порошка окисью этилена и смесями окиси этилена с окисью пропилена и окиси этилена с бромистым метилом. Применением одной окиси этилена даже при высоких конц-иях не удалось получить удовлетворительных результатов. Положительные результаты были получены при применении смесей: окиси этилена с окисью пропилена и окиси этилена с бромистым метилом. Сухую желатину подвергают действию смеси окиси этилена с бромистым метилом при конц-ии 1000 *г/м*³ в течение 6 час. при 25—30° и относительной влажности воздуха 55—70%. И. Этингоф

10148. **Механизм деструкции синтетических трехмерных полимеров. Барамбойм Н. К.**, Научн. тр. Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, 1957, сб. 8 67—72

Для уточнения механизма разрушения трехмерных полимеров изучалась деструкция термоотвержденных глифталевой и мочевиноформальдегидной смол. Деструкция проводилась в стальных шаровых мельницах, в атмосфере азота при —10°. При деструкции глифталевой смолы образуются не только высокомолекулярные фрагменты и осколки исходной структуры, растворимые в ацетоне, но и низкомолекулярные продукты, растворимые в этаноле и воде. Мочевиноформальдегидная смола дает незначительное кол-во продуктов, растворяющихся в к-тах, что свидетельствует о высокой стойкости этой смолы к механич. деструкции. Более глубокое исследование продуктов деструкции глифталя показало, что разрушение сложноэфирных групп сопровождается образованием приблизительно эквивалентного кол-ва карбоксильных и гидроксильных групп, при этом кислых групп образуется больше, а гидроксильных групп меньше, чем следует из эфирного числа. При механич. деструкции, наряду с разрывом хим. связей с образованием свободных радикалов, происходят и механически активированные хим. р-ции. Р. Колчина

10149. **Перспективы практического использования процесса механической деструкции. Барамбойм Н. К.**, Научн. тр. Моск. технол. ин-т легкой пром-сти, 1957, сб. 8, 73—82

Одним из основных следствий механич. деструкции трехмерных полимеров является переход в растворимое состояние и возможность образования пленок. Установлена возможность получения пленок при деструкции полимеров с волокнистой структурой, напр. коллагена. Если дисперсию продуктов размола коллагена нанести на поверхность и затем удалить воду, можно получить листовой материал, структурными элементами которого будут частицы продуктов деструкции различных размеров. Неудовлетворительная водостойкость этого материала может быть повышена задублением готовых пленок. Механич. деструкцией коллагена можно получить продукт, соответствующий желатине. Эта желатина, полученная «холодным» способом, менее полидисперсна и должна содержать практически неизмененные цепочки исходных белков. Она обладает высокой клейкостью и прочностью. Р. К.

10150. **Пористые материалы на основе высокомолекулярных веществ. Сообщение 1. Предварительные**

эксперименты. Монастырская М. С., Научн. тр. Моск. технолог. ин-т легкой пром-сти, 1957, сб. 8, 83—94

Изложены результаты опытов по получению пористых материалов без введения спец. порообразующих добавок и выяснения возможности применения их для изготовления искусств. кожи. Пористые материалы могут быть получены на основе взаимодействия нитрильных каучуков и капрона, гидрофильных полимеров между собой и омыленного нитрильного каучука (ОСКН) с капроном без введения спец. порообразователей при одновременном упрочнении системы. Можно предположить, что эти процессы происходят за счет взаимодействия между функциональными группами высокополимеров. Сочетание этого способа с обычно применяемыми дает возможность получить продукты с различными гетеропорозными структурами.

Р. Колчина

10151 П. Способ крашения меха, волоса и перьев. Леман (Verfahren züm Färben von Pelzen, Haaren und Federn. Lehmann Erich) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 952620, 22.11.56

Для получения окрасок оксидационными красителями применяют ароматич. амины, в частности замещ., но не содержащие сульфо- и карбоксигрупп, вместе с 2-оксинафталином (I) и диспергирующими в-вами (ДВ). В качестве ДВ рекомендуются полигликолевые эфиры фенолов, нафтолов, жирных к-т и т. п. Эти соединения растворяют I и диамины, с образованием паст или р-ров, применение которых в крашении более удобно и не приводит к аллергич. заболеваниям, характерным в случае применения порошков. Выкраски отличаются высокой прочностью к трению, свету, воде, щелочам. Пример: 2 ч. смеси, содержащей 10,8 ч. 1,4-диаминобензола (II) и 14,4 ч. I растворяют в 3 ч. эмульгатора, полученного по франц. пат. 727202; р-р вливают в 1000 ч. воды при 28—30°. Протравленную $K_2Cr_2O_7$ шкурку красят, в течение 3 час. при 25—28° после добавления 8 ч. 3%-ного р-ра H_2O_2. Получают черную окраску; кроме II можно применять 2-хлор-1,4-диаминобензол, 4-аминодифениламин, 2,4-диамино-1-хлорбензол, 2,7-диаминонафталин и др.

И. Фодиман

10152 П. Способ стерилизации и отбеливания белковых веществ, в частности желатины. Алле (Verfahren zur Entkeimung und Bleichung von Eiweißkörpern, insbesondere von Gelatine. Alle Theodor). Пат. ФРГ 950711, 11.10.56

Стерилизацию и отбеливание белковых в-в, в частности желатины, предложено проводить при помощи УФ-лучей. Чан для сбора желатинового р-ра перед выливанием для застывания снабжен плотно прилегающей крышкой с резиновым уплотнителем, на нижней стороне которой вмонтирован источник УФ-лучей. Сбоку по трубе в чан поступает желатиновый р-р, проходящий через распыляющую вихревую форсунку. При этом обеспечивается полное облучение постепенно поступающего р-ра УФ-лучами и полная и устойчивая стерилизация даже сильно бактериального полуфабриката. Образующийся при этом озон действует отбеливающе на продукт и исключает необходимость дальнейшего отбеливания. При этом облучение УФ-лучами не вызывает снижения способности к желатинизации и не снижает качества готовой продукции.

З. Лебедева

10153 П. Способ получения искусственной кожи на основе поливинилхлорида, обладающей сухой, немаркой и нежелтеющей поверхностью с кожеподобным грифом. Вернер, Штиль, Рёйс (Verfahren zur Herstellung eines Polyvinylchlorid-Kunstleders mit einer trockenen, nicht verschmutzenden und nicht vergilbenden Oberfläche mit lederartigem Griff. Werner Karl, Stiehe Karl, Reus Karl) [Deutsche Gold- und Silber-Sheideanstalt vormals Roessler]. Пат. ФРГ 951861, 8.11.56

На поверхность поливинилхлоридных искусств. кожи предлагается наносить промежуточный слой лака в виде р-ра ацетобутирата целлюлозы и сополимера винилхлорида и метилакрилата в органич. р-рителе, не содержащем ОН-групп. После высыхания этого слоя на него наносят покрывной слой р-ра ацетобутирата и смеси диизоцианатов и полиэфиров, содержащих свободные ОН-группы. Пример. На искусств. кожу из поливинилхлорида наносят с помощью соответствующих машин промежуточный слой следующего состава: 86,5 ч. сополимера 80% винилхлорида и 20% метилакрилата в виде 8%-ного р-ра в смеси метилэтилкетона, ацетона и этилацетата, 13,5 ч. ацетобутирата целлюлозы в виде 20%-ного р-ра в смеси ацетона, метилэтилкетона и толуола. Сушат при 50—80°, лучше при 60—70°. Промежуточный слой наносят в кол-ве 10 *г* на 1 *м*². Затем таким же образом наносят покрывной слой следующего состава: 51 ч. 20%-ного р-ра ацетобутирата целлюлозы в смеси ацетона, метилэтилкетона и толуола, 27,2 ч. смеси (в стехиометрич. соотношении) толуилендиизоцианата и низкомолекулярного полиэфира, 14,2 ч. бутилацетата, 7,6 ч. 10%-ного р-ра ускорителя вулканизации в хлороформе. Применение ускорителя вулканизации необязательно. Он служит для ускорения сушки. Нанесение на искусств. кожу рисунка (печатанием) производится перед нанесением промежуточного покрытия.

И. Этинго[ф]

См. также: Строение и св-ва белков 7685, 8162. Строение и св-ва коллагена 2834Бх, 2856Бх, 2859Бх, 2861Бх, 10177Бх; желатина 9922, 2835Бх. Свойства неволокнистых белков 2841Бх, 2843Бх, 2865Бх, 2866Бх. Таннид[ы] 3362Бх, 3363Бх

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, Ю. С. Липатов*

10154. Основы макромолекулярной химии. Штаудингер (J. fondamenti della chimica macromolecolare. Staudinger Hermann), Chimica e industria, 1955, № 1, 27—36 (итал.; рез. англ., франц., нем.)

Доклад на конгрессе по химии высокомолекулярных соединений 2 октября 1954 г. Библ. 27 названий.

10155. Ядерный магнитный резонанс как метод исследования макромолекул. Ланцавеккья (La risonanza magnetica nucleare quale mezzo di indagine nello studio delle macromolecole. Lanzavecchi[a] G.), Materie plast., 1957, 23, № 7, 561—570 (итал.)

Обзор. Библ. 26 назв.

С. Френке[ль]

10156. Колебательные спектры полиэтиленов и родственных веществ. Нилсен, Вуллетт (Vibrational spectra of polyethylenes and related substances. Nielsen J. Rud, Woollett A. H.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 6, 1391—1400 (англ.)

Спектр комб. расс. полиэтилена был получен [пр]

возбуждении линией Hg 4358 A (дисперсия 15 A/*мм*) спиральной ртутной лампы низкого давления при экспозициях 100 и более часов. ИК-спектр наблюдался на спектрометрах Перкина — Эльмера 21 (призма NaCl) и 112 (призма LiF, NaCl и CsBr) при толщине образцов 0,345; 0,103 и 0,016 *мм*. Были получены колебательные спектры *н*-октанозана, *н*-гексатриаконтана, стеариновой к-ты, венесуэльской мази (смесь *н*-параффинов с числом атомов C от 25 до 40), обычного полиэтилена с кристалличностью 50—65%, полиэтилена марлекс 20 и марлекс 50 с кристалличностью 90 и 95% и гидрированного марлекс 50. Для элементарной кристаллич. ячейки (пространственная группа V_h^{16}) дано следующее отнесение основных колебаний (*см*$^{-1}$): 2919 $B_{2u}^F(B_{2u}+B_{3u})$ и 2883 $B_{1g}^F(A_g+B_{1g})$ асимм. вал. кол. CH; 2851 $B_{3u}^F(B_{2u}+B_{3u})$ и 2848 $A_g^F(A_g+B_{1g})$ симм. вал. кол. CH; 1473 $B_{3u}^F B_{3u}$, 1463 $B_{3u}^F B_{2u}$ и 1440 $A_g^F(A_g+B_{1g})$ деф. кол. CH_2; 1415 $B_{2g}^F(P_{2g}+B_{3g})$ и 1367 (?) (1352 в аморфном состоянии) $B_{1u}^F(A_u+B_{1u})$ деф. CH_2 (wagg): 1306 (в аморфном состоянии) $A_u^F(A_u+B_{1u})$ и 1295 $B_{3g}(A_u+B_{1u})$ деф. кол. CH_2 (*tw.*); 1168 $B_{1g}^F(A_g+B_{1g})$ вращ. деф. кол. CH_2; 1131 $B_{2g}^E(B_{2g}+B_{3g})$ и 1061 $A_g^F(A_g+B_{1g})$ деф. кол. скелета; 731 $B_{2u}^F B_{3u}$ и 720 $B_{2u}^F B_{2u}$ вращ. деф. кол. CH_2. Для отнесения использованы 8 частот спектра комб. расс. и 4 ИК-полосы поглощения. Остальные частоты интерпретированы как обертоны и составные тона. Приведены частоты линий спектра комб. расс. исследованных в-в и ИК-спектр полиэтилена марлекс 50. Е. Покровский

10157. Инфракрасный спектр и кристаллическая структура целлюлозы. Цубой (Infrared spectrum and crystal structure of cellulose. Tsuboi Masamichi), J. Polymer Sci., 1957, **25**, № 109, 159—171 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследованы поляризационные ИК-спектры поглощения ориентированных волокон целлюлозы в области 650—3800 *см*$^{-1}$ на ИК-спектрометрах Перкина — Эльмера 21 и 112 с призмами NaCl, CaF_2 и LiF. Волокна толщиной $<5\mu$ были получены при набухании льняных волокон рами в 4%-ном р-ре NaOH, прессовании, мытье водой и сушке. Часть спектров снималась в гексахлорбутадиене и найоле. Дихроизм полос поглощения интерпретирован в соответствии с моделью кристаллич. структуры, приложенной ранее (Meyer K. H., Misch L., Helv. chim. acta, 1937, **20**, 232), но так как полосы поглощения у 2851 и 2967 *см*$^{-1}$ симм. и асимм. вал. кол. CH_2-групп поляризованы параллельно, то эта модель должна быть несколько видоизменена. Дано следующее отнесение полос поглощения (*см*$^{-1}$): $\sim$3400 $\perp$ и 3300 $\parallel$ O—H вал. кол.; 2967 $\parallel$ CH_2 асимм. вал. кол.; 2907 $\perp$ C—H вал. кол.; 2851 $\parallel$ CH_2 симм. вал. кол.; $\sim$2700, 2500 и 2340 $\parallel$; 1720, 1650 и 1630 $\perp$ поглощенная H_2O; 1446 $\perp$ O—H деф. кол. в плоскости; 1426 $\parallel$ CH_2 симм. деф. кол.; 1365 $\parallel$ C—H деф. a'; 1335 $\perp$ O—H деф. кол. в плоскости; 1310 $\perp$ C—H деф. кол. a''; 1275 $\parallel$, 1249 $\perp$, 1232 $\parallel$ и 1204 $\perp$ CH_2, CH и OH деф. кол.; 1161, 1117, 1106, 1078, 1069, 1030, 1006, 988, 965 и 895 $\parallel$ C—O и C—C вал. кол. и CH_2 вращ. кол.; $\sim$650 $\perp$ O—H внеплоскостные деф. кол. При дейтерировании (набухание в NaOD) сначала дейтерируются аморфные области, состоящие, вероятно, из 30% кристаллич. и 70% аморфного материала, а затем кристаллич. Полосы поглощения вал. O—D у 2585, 2551, 2484, 2462 и 2442 *см*$^{-1}$ имели параллельный дихроизм, а 2527 *см*$^{-1}$ перпендикулярный, что свидетельствует о преимущественной ориентации OH параллельно осям волокон. При обработке NaOD образуется в небольших кол-вах целлюлоза II. Е. Покровский

10158. Изучение стойкости поливинилхлорида. I. Инфракрасный спектр. Варга (Stúdium stability polyvinylchloridu. I. Infračervené spektrum. Varga Stefan), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 2, 72—79 (словацк.; рез. русск., нем.)

На ИК-спектрометре Перкина — Эльмера 12 C с призмой из NaCl исследованы изменения в ИК-спектре поливинилхлорида в области 2,5—15 μ при термич. окислении при т-рах 140—190° в течение 87—100 час. Дано отнесение колебательных частот наблюдавшихся полос поглощения (μ): 2,88 OH карбоксильных групп; 3,01 OH воды; 3,29 C—H; 5,73 и 5,90 C=O альдегидных и карбоксильных групп; 6,18—6,20 C=C; 6,97 CH_2; 7,2—7,3 CH_3; 7,50 скелетные колебания; 7,93 винильные группы или CHCl; 8—9 C—O; 8,5—12,5 область C—C; 10,8—10,9 перекисные группы C—O—O—C; 11 RCH=$=CH_2$; 12 гидроперекиси C—O—O—H; 13,5 R—CH(CH_2-CH_3)—R. При термоокислении увеличивается интенсивность полос поглощения (μ): водородной связи O—H с C=O у 2,88; альдегидных групп C=O у 5,73; кетонных групп C=O у 5,81; карбоксильных групп C=O у 5,90; C=C двойной связи у 6,18. Толщина окисленных пленок составляла 30—40 μ. Е. Покровский

10159. Применение рассеяния света к изучению линейных высокополимеров. Бенуа (Applications de la diffusion de la lumière a l'étude des hauts polymères linéaires. Benoit Henri), Ind. plast. mod., 1956, 8, № 10, 53—56 (франц.)

Популярная статья. Х. Б.

10160. Геометрия линейных полимеров. V. Рассеяние света полимерными клубками и объемные эффекты. Птицын О. Б., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 5, 1091—1102 (рез. англ.)

Предложена теория рассеяния света полимерными молекулами в хороших р-рителях, где наличие объемных эффектов приводит к заметным отклонениям от гауссовой статистики. С учетом объемных эффектов средний квадрат расстояния $\overline{r_{pt}^2}$ между *p*-ным и *t*-ным атомами цепи пропорционален не $t-p$, а $(t-p)^{1+\varepsilon}$, где ε увеличивается от нуля до 0,20 с ростом объемных эффектов. Подстановка соответствующего ур-ния в обычное выражение для углового распределения интенсивности рассеянного света $P(\theta)$ приводит к кривой $P(\theta)$, отличной от полученной Дебаем (Debye P., Z. Phys. Coll. Chem., 1947, **51**, 18). Отклонения кривой $P(\theta)$ от дебаевской растут с ростом ε и с ростом среднего квадрата радиуса инерции $\overline{R}^2$, поэтому к высокомолекулярным образцам в хороших р-рителях неприменимы методы исследования макромолекул, основанные на теории Дебая (определение $\overline{R}^2$ из $P(45°)/P(135°)$ и оценка полидисперсности и разветвленности из отношения начального наклона S_0 кривой $P^{-1}(\theta)$ к ее конечному наклону S_∞). Кривая $P^{-1}(\theta)$ при $\varepsilon \neq 0$ идет (при данном $\overline{R}^2$) ниже дебаевской, т. е. объемные эффекты при данном $\overline{R}^2$ уменьшают ассимметрию светорассеяния. При этом с ростом угла рассеяния θ кривая $P^{-1}(\theta)$ отвечает как бы все меньшим и меньшим $\overline{R}^2$, что подтверждается опытом. При $\varepsilon \neq 0$ $S_0/S_\infty > {}^2/_3$ (значение, следующее из теории Дебая), причем отклонения могут практически достигать 80% и более. Измерив для одной фракции S_0/S_∞, можно в принципе определить не только $\overline{R}^2$ для этой фракции, но и параметр ε, характеризующий зависимость $\overline{R}^2$ от мол. веса. Предсказываемое теорией различие в ходе кривых $P^{-1}(\theta)$ в плохих и хороших р-рителях подтверждается опытом. Часть IV см. РЖХим, 1954, 39343. О. Птицын

10161. Поправки на отражение при измерении рассеянного света. Оньон (Reflection corrections in light scattering measurements. Onyon P. F.), J. Polymer Sci., 1957, **24**, № 107, 493—496 (англ.)

На фотометре Брайса — Феникса проведены измерения интенсивности света, рассеянного слабым флуоресцирующим р-ром, под углами —45°, —90°, —135°. Показано, что помещение черной поглощающей пластинки (ослабляющей отражение света) на выходе первичного пучка из кюветы уменьшает приведенное значение интенсивности света, рассеянного под углом —90°, на 5%. Дана ф-ла для этой поправки. С. Котляр

10162. Зависимость распада полимеров в растворе под влиянием напряжения сдвига от скорости приложения энергии и концентрации. Гудман (Dependence of mechanical shear degradation of polymers in solution on rate of energy application and on concentration. Goodman Philip), J. Polymer Sci., 1957, **25**, № 110, 325—331 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследована зависимость скорости распада полиизобутилена (средний вискозиметрич. мол. в. 1 740 000) в р-ре от скорости приложения энергии J, определяемой как произведение среднего напряжения сдвига на скорость сдвига, и от конц-ии. Константа скорости распада k вычислена из зависимости числа молей связей, рвущихся в 1 *г* р-ра, B, от времени нахождения р-ра в капилляре вискозиметра, $B = x \quad (1/M - 1/M_0)$, где x — весовая конц-ия полимера в р-ре, M_0 и M — исходный мол. вес и мол. вес в какой-то момент времени. Из зависимости «k» от $1/J$ найдена величина E^x/a, где E^x — энергия активации разрыва связей, a — фактор пропорциональности. Величина a не зависит от J, но уменьшается при конц-ии ниже 3%, что связывается с уменьшением перепутывания молекул в р-ре и уменьшением возможности конц-ии энергии в местах наибольшего перепутывания молекул. Для конц-ии 5—20% $\lg k$ линейно зависит от $1/J$, причем эта зависимость одинакова для всех конц-ий в указанном интервале. Ю. Липатов

10163. Связь второго вириального коэффициента с размерами полимерных цепей и параметрами взаимодействия. Орофино, Флори (Relationship of the second virial coefficient to polymer chain dimensions and interaction parameters. Orofino T. A., Flory P. J.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 5, 1067—1076 (англ.)

Теория 2-го вириального коэф. A_2 р-ров полимеров и конфигураций полимерных молекул в р-ре усовершенствована путем включения в рассмотрение куб. члена в разложении выражения для хим. потенциала р-рителя в ряд по объемной фракции полимера v_2. С помощью интеграла исключенного объема, пропорционального A_2, получено приближенное выражение для A_2, справедливое для любых взаимодействий полимера с р-рителем: $A_2 = (2^{5/2}\pi N/3^3\Phi)([\eta]/M)$. $\ln[1 + (\sqrt{\pi}/4)X_1 + (\sqrt{\pi}\cdot 3^{3/2}/32)X_2]$, где N — число Авогадро, $\Phi = 2{,}2\cdot 10^{21}$ *дкл/г см*^{3}, $[\eta]$ — характеристич. вязкость, M — мол. вес, а X_1 и X_2 связаны соответственно с термодинамич. параметрами χ_1 и χ_2. Влияние X_2 может быть заметным для низких M и плохих р-рителей. Наличие члена с X_2 приводит к зависимости θ-точки (т-ры, при которой $A_2 = 0$) от M. Учтено также влияние X_2 на конфигурации макромолекул в хороших р-рителях, выражаемое ур-нием $\alpha^2 - 1 = X_1/2 + X_2/3$, где $\alpha^3 = [\eta]/[\eta]_\theta$. Установлено универсальное соотношение между A_2 и $[\eta]$:

$$A_2 = (2^{5/2}\pi N/3^3\Phi)\cdot([\eta]/M)\cdot\ln[1 + (\sqrt{\pi}/2)(\alpha^2 - 1)].$$

В хороших р-рителях $[\eta] \approx A_2M$, а в плохих — линейно зависит от A_2M. Из литературных данных по A_2 и $[\eta]$ для ряда систем полимер — р-ритель вычислены χ_1 для этих систем. Значения χ_1, полученные из A_2 и $[\eta]$, удовлетворительно согласуются между собой. О. Птицын

10164. Исследование строения и свойств карбоцепных полимеров в разбавленных растворах. 3. Смеси поливинилхлорида и полиакрилонитрила. Михайлов Н. В., Зеликман С. Г., Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 4, 465—471 (рез. англ.)

Определены концентрационная зависимость вязкости в интервале 0,25—0,85%, температурная зависимость при 20—60° и осмотич. давление при 20—50° для смесей поливинилхлорида и полиакрилонитрила. Полученные данные сопоставлены с данными для сополимеров и гомополимеров. Вязкость и осмотич. давление р-ров смесей отклоняются от аддитивности при расчете по значениям для чистых полимеров. Это, а также зависимость определенного из осмотич. данных мол. веса от т-ры и более высокий по сравнению с сополимерами и гомополимерами температурный коэф. вязкости указывают на наличие прочных агрегатов молекул разнородных полимеров в р-ре. Различия в свойствах смесей и сополимеров объяснены различным характером взаимодействий групп CN и Cl в сополимере (внутримолекулярные) и в смесях (межмолекулярные). Часть 2 см. РЖХим, 1957, 51461. Ю. Липатов

10165. О некоторых аномальных осмотических данных, являющихся средствием частичного высыхания целлофановых мембран. Харнесс (A note on some anomalous osmotic results, traced to partial drying of the cellophane membranes. Harness A. A.), J. Polymer Sci., 1957, **24**, № 107, 492—493 (англ.)

Показано, что использование частично высушенных мембран при осмотич. измерениях приводит к значительно заниженным значениям осмотич. давления, вследствие чего рекомендуется постоянно держать мембрану погруженной в р-ритель и использовать конструкции осмометров, в которых исключена возможность высыхания мембраны при смене р-ра. М. Мосевицкий

10166. Теоретическое изучение проницаемости полиэтилена. Пинский (The teoretical study of polyethylene permeability. Pinsky Jules), Mod. Plastics, 1957, **34**, № 8, 145—146, 148, 150, 155—156, 237 (англ.)

Экспериментально определен коэф. проницаемости P полиэтилена для 80 органич. р-рителей при т-рах 0°—74°. P является функцией коэф. диффузии D и растворимости S: $P = DS$, и растет с уменьшением полярности р-рителя, увеличиваясь в ряду соединений: спирты < к-ты < нитропроизводные < альдегиды < < кетоны < сложные эфиры < простые эфиры < углеводороды. Соединения, в которых образуются водородные связи, обладают меньшими P. В процессе проникновения р-рителя его молекулы проходят лишь через аморфные, но не через кристаллич. области полимера. Температурная зависимость P выражается ур-нием $P = P_0\exp(-E_P/RT)$, где E_P — энергия активации, R — газовая постоянная, T — абс. т-ра. E_P и P могут быть рассчитаны в первом приближении с помощью предложенных автором эмпирич. ур-ний по известным величинам плотности, размеров молекулы и теплоты испарения р-рителя. И. Слоним

10167. О моменте первого порядка диффузионной кривой в случае зависимости коэффициента диффузии от концентрации. Канэко, Тэраи (On the first moment of the diffusion curve with concentration dependence. Kaneko Katsumasa, Terai Shunji), Канадзава дайгаку когакубу киё, Mem. Fac. Technol. Kanazawa Univ., 1956, **1**, № 5, 1—9 (англ.)

Методом численного интегрирования построены кривые градиента конц-ии при диффузии для случая когда коэф. диффизии D линейно зависит от кон-ции. По-

казано, что при этом момент 1-го порядка стандартизованной кривой диффузии μ_1 с достаточной точностью равен $1/2\pi$. В опытах по диффузии ассоциированных в-в в конц. р-рах получены скошенные несимметричные кривые, аналогичные кривым диффузии линейных полимеров. В этом случае зависимость D от конц-ии нелинейна, однако μ_1 сохраняет то же значение ($\sim 1/\sqrt{2\pi}$), как и для идеальной кривой, соответствующей постоянному D. Лишь для полидисперсных систем $\mu_1 < 1/\sqrt{2\pi}$.

И. Слоним

10168. Термоосмос благородных газов через каучуковую мембрану. Бирман (The thermo-osmosis of the rare gases through a rubber membrane. Bearman Richard J.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 6, 708—713 (англ.)

Усовершенствована теория термоосмотич. явлений, предложенная ранее Денбигом и Рауманом (Denbigh K. G., Raumann G., Proc. Roy. Soc. (London), 1952, **A210**, 377, 518) на основе термодинамики необратимых процессов. В стационарном состоянии $R \ln x = -Q^* (1/T_0 - 1/T_1)$, где $x = P_{\alpha'} / P_\alpha$, $P_{\alpha'}$, P_α, T_0, T_1 — соответственно давление и т-ра по разные стороны от мембраны, а Q^* — теплота переноса (теплота, переносимая одним молем диффундирующего газа). Приближение к равновесию осуществляется по закону $\ln(x_\infty - x_0)/(x_\infty - x_t) = kt$, где $k = 4aPp/nV_0l$, a — площадь мембраны, P — среднее давление газа, p — средняя изотермич. проницаемость мембраны, nV_0 — общий объем газа в системе, l — толщина мембраны. Исследован термоосмос He, Ne, Ar, Kr, Xe и CO_2 через каучуковую мембрану с $l = 0{,}25$ *мм*. С помощью приведенных выше ур-ний из эксперим. данных вычислены значения Q^* и p. В ряду благородных газов Q^* монотонно понижается с ростом мол. веса M от 1120 *кал/моль* (He) до —320 *кал/моль* (Xe). Аналогичный ход имеют и их теплоты растворения, которые в значительной мере определяют Q^*. При переходе от He и Ne p понижается от $33{,}7 \cdot 10^{-8}$ до $8{,}6 \cdot 10^{-8}$ *см²/сек атм*, а затем монотонно возрастает до $73{,}5 \cdot 10^{-8}$ *см²/сек атм* (Xe). Авторы объясняют это тем, что p равно произведению коэф. диффузии, монотонно уменьшающегося с ростом M, на растворимость, монотонно увеличивающуюся с ростом M.

О. Птицын

10169. Зависимость характеристической вязкости от градиента скорости. I. Растворы полистирола в бензоле и метилэтилкетоне. Чопич (Viscosité intrinsique en fonction du gradient de vitesse. I. Polystyrène en solution dans le benzène et dans la méthyl-ethylcétone. Čopič Milan), J. chim. phys. et phys-chim. biol., 1957, **54**, № 5, 348—355 (франц.)

Для р-ров полистирола разного мол. веса (M) в бензоле и метилэтилкетоне изучена зависимость характеристич. вязкости $[\eta]$ от градиента скорости сдвига (q). С уменьшением q $[\eta]$ возрастает, стремясь к максим. значению $[\eta]_0$ при $q = 0$. $[\eta]$ дается выражением: $[\eta] = [\eta]_0(1 - Bq + ...)$, где величина B пропорциональна $(M[\eta]_0)^2$, причем коэф. пропорциональности зависит от размеров макромолекул, их конфигурации и характера взаимодействия р-рителя с растворенным в-вом.

М. Мосевицкий

10170. Замечание к вискозиметрии поливинилхлорида. Менчик (Poznámka k viskosimetrii polyviylchloridu. Menčík Zdeněk), Chem. zvesti, 1957, **11**, № 2, 80—83 (словацк.; рез. русск., нем.)

При изучении концентрационной зависимости вязкости р-ра поливинилхлорида в циклогексаноне не найдено соответствия функции Фикентшера (Fikentscher H., Cellulose chem., 1932, **13**, 58), вследствии чего не рекомендуется применять, содержащийся в ней параметр K для оценки мол. веса поливинилхлорида. М. М.

10171. Новые высокоплавкие волокнообразующие полимеры. Коникс (New high-melting fibre-forming polymers. Vorläufige mitt. Conix André), Makromolek. Chem., 1957, **24**, № 1, 76—78 (англ.)

Полимерами с хорошей способностью к образованию пленок и волокон являются полиангидриды, получаемые на основе двуосновных ароматических к-т. Они могут быть получены из к-т общей ф-лы: $HOOC—C_6H_4—O—(CH_2)_n—O—C_6H_4—COOH$. Ди-$n$-карбоксифенокси-$\alpha$-$\omega$-алканы могут быть получены из n-гидроксибензойной к-ты и α-ω-дигалоидалканов. При взаимодействии с уксусным ангидридом двуосновные к-ты могут быть переведены в смешанные ангидриды с уксусной к-той. Путем их поликонденсации при 250° и атмосферном давлении получаются полиангидриды с высокой степенью кристалличности, высокой т-рой плавления и стабильностью против гидролитич. расщепления в щел. р-рах. Для полиангидридов с повторяющейся единицей $—OC—C_6H_4—O—(CH_2)_n—O—C_6H_4—CO—O—$ т-ры плавления равны для $n = 1$, 2, 3, 4, 5 и 6 соответственно 220, 206, 267, 192—204, 181—188 и 157°. Волокна могут быть прядомы из расплава и способны к холодной вытяжке.

Ю. Липатов

10172. Рентгенограмма и размеры элементарной ячейки некоторых полиметиленсульфонов. Нотер (X-ray diffraction pattern and unit cell dimensions of some polymethylene sulfones. Noether H. D.), J. Polymer Sci., 1957, **25**, № 109, 217—219 (англ.)

Для полигексаметилен-, полигексаметиленпентаметилен-, полигексаметилентетраметилен-, полипентаметилен- и полипентаметилентетраметиленсульфонов при рентгеновском изучении найдена монокл. ячейка с параметрами: c 18,24, 34,00, 15,68, 7,76, 28,33 A соответственно; a, 9,80A, b 9,26A и β 121,7° для всех полимеров. На каждую ячейку приходится 4 цепи. Полученные данные хорошо согласуются с вычисленными на основании плоской зигзагообразной цепи с тетраэдрич. валентным углом, нормальным расстоянием C—C (1,54A) и расстоянием C—S, равным 1,82A, что подтверждает плоскостную конфигурацию цепей полимера.

О. Ив

10173. Дифракция рентгеновских лучей волокнами, состоящими из маленьких кристаллов: применение теории к полиамидам. Келлер, Марадудин (Diffraction of X-rays by fibres consisting of small crystals: application of theory to polyamides. Keller A., Maradudin A.), Phys. and Chem. Solids, 1957, **2**, № 4, 301—311 (англ.)

Вычислена и проверена на примере кристаллов α-формы найлона-6,6 функция интерференции волокна в зависимости от числа повторений структурных единиц вдоль различных направлений. Показано, что для кристаллов с небольшим числом повторений возможно появление максимумов. На основании полученных данных о распределении интенсивностей авторы считают, что пятна около меридиана вдоль слоевых линий, для объяснения которых Банном (Bunn C. W., Garner E. V., Proc. Roy. Soc., 1947, A189, **30**) предложена β-структура, обусловлены недостаточно совершенными α-кристаллами в направлении, перпендикулярном оси волокна. так как увеличение кристалличности волокна всегда сопровождается уменьшением β-фазы.

О. Ив

10174. Изучение дифракции рентгеновских лучей системой йод — поливиниловый спирт. Хайса, Итами (X-ray diffraction study of the polyvinyl alcohol-iodine system. Haisa Masao, Itami Hiroharu), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 6, 817—818 (англ.)

Приведены результаты сравнительного исследования пленок поливинилового спирта (I) и пленок, подверг-

нутых дополнительной обработке р-ром йода в йодистом калии (II) в растянутом и нерастянутом состоянии. Сходство положения и относительной инитенсивности экваториальных отражений пленок I и II указывает на сохранение первоначальной структуры кристаллитов I. Молекулы йода, по-видимому, внедряются в аморфные области в форме кристаллитов, не превышающих 50 А. Для II наблюдается более интенсивнее, чем для I, размытое гало, отвечающее расстоянию 3,5 А, интенсивность гало изменяется с изменением кол-ва абсорбированного йода. Подвергнутая растяжению пленка II характеризуется появлением нового меридионального отражения, соответствующего периоду идентичности 3,03А. Авторы предполагают, что дипольное поле, обращающееся за счет водородных связей, способствует внедрению молекул йода и образованию полийодной цепи, длина которой в растянутой пленке достигает 15 и более атомов йода. О. Ив

10175. Оптическое исследование поверхностей пластиков, покрытых тонкими трещинами. Ньюман, Уолок (Optical studies of crazed plastic surfaces. Newman Sanford B., Wolock Irvin), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1957, 58, № 6, 339—350 (англ.)

Исследуется строение тонких трещин (Т) трех типов, возникающих под действием больших растягивающих или изгибающих усилий (тип I), под действием растворителей (тип II) или при совместном воздействии обоих вышеуказанных факторов (тип III), в блочном полиметилметакрилате, в полистироле, полиметил-α-хлоракрилате и в слоистых акриловых полимерах (наружные слои из полиметилметакрилата, внутренние из пластифицированного поливинилбутираля). При исследовании применялась интерферометрия с многократно разделенными пучками, световая микроскопия при светлом поле, электронная и фазовоконтрастная микроскопия. Наименьшими являются Т типа I, длина которых в некоторых образцах составляет 2—10 μ, ширина 0,1—0,25 μ, глубина 0,05—0,15 μ. Наличие предельной миним. длины у Т связывается с миним. пороговой энергией, необходимой для разделения сегментов полимерной цепи, или же с зернистым строением поверхности пластика по аналогии с металлами. Исследуются поверхностные дислокации, связанные с Т. Вблизи Т для образцов, находящихся под нагрузкой, наблюдается поднятие поверхности на ~0,02 μ для Т типа I и на 0,3 μ для Т типа III. Предлагается качест. объяснение формы дислокаций. Предполагается существование двух механизмов возникновения трещин: в случае Т типа I при кратковременном растягивающем усилии происходит обратимая «замороженная» высокоэластич. деформация; в случае Т типа II в результате пластифицирующего действия р-рителя близи поверхности происходит необратимое течение. Исследуется связь течения образцов с наличием Т. Ю. Готлиб

10176. Обнаружение неоднородностей в прозрачных листах из пластиков с помощью упрощенного метода полос. Аллен (Detection of inhomogeneities in transparent plastic sheet by a simple Schlieren technique. Allen H. H.), Nature, 1957, 180, № 4575, 50 (англ.)

Описан метод определения не видимых простым глазом неоднородностей в прозрачных полимерных листах и пленках, основанный на шлирен-эффекте (методе полос). Исследуемый образец проектируется на экран или фотопластинку с помощью обычного прямого проектора, передняя линза которого частично прикрыта непрозрачной пластинкой. Приведены характерные фотографии, полученные этим методом. В. Кабанов

10177. Фазовое равновесие при гидротермическом сокращении коллагена. От, Думитру, Сперр, Флори (Phase equilibrium in the hydrothermal shrinkage of collagen. Oth J. F. M., Dumitru E. T., Spurr O. K., Jr, Flory P. J.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 12, 3288—3289 (англ.)

Как известно, гидротерм. сокращение коллагена является переходом 1-го рода между кристаллич. и аморфной фазами. Равновесное напряжение τ_{eq}, необходимое для поддержания равновесия между этими фазами, связано с т-рой T ур-нием $d(\tau_{eq}/T)/d(1/T) = (\Delta\overline{H}_0/V_c)/(\Delta L/\overline{L}_c)$ (1), где ΔH — скрытая теплота плавления, ΔL — соответствующее изменение длины, V_c и L_c — объем и длина сухого кристаллич. волокна. Предложен метод определения τ_{eq} при любой т-ре T_m. Волокно коллагена подвергается растяжению в 3 M р-ре KCNS при различных т-рах. При этом вначале волокну дают частично сократиться, так чтобы образовалось несколько полностью аморфных участков, смежных с кристаллич., а затем подбирается длина, при которой растягивающее напряжение τ остается неизменным в течение 30 мин. В этом случае практически $\tau = \tau_{eq}$. Измерения при $T_m = 20$ и 28° позволяют рассчитать параметры ур-ния (1) и дают для теплоты плавления в расчете на одну пептидную связь соответственно 1200 и 1500 *кал* в согласии с другими данными. Такие же опыты производились с закристаллизовавшимися каучуками, поперечно связанными за счет γ-облучения. С. Френкель

10178. Влияние рентгенооблучения на электропроводность полиэтилена. Коломийцев Ф. И., Якунин А. Я., Научн. зап. Днепропетр. ун-т, 1956, 45, 3—8

Облучение рентгеновскими лучами увеличивает электропроводность полиэтилена в сотни раз; установившийся фототок линейно растет с напряжением и с интенсивностью облучения; при большой интенсивности облучения наблюдается тенденция к насыщению. После прекращения облучения ток I уменьшается со временем t по ур-нию $I = I_{\text{ус}}/(1 + at)^n$ (1), где постоянные $a = 2{,}9$—$3{,}5 \cdot 10^{-3}$ и $n = 0{,}8$—$0{,}9$ и не зависят от приложенного напряжения. Применимость ур-ния (1) указывает на то, что рекомбинация электронов с ионизированными центрами после снятия ионизирующего фактора идет по закону бимолекулярной р-ции. И. Слоним

10179. Стеклование полимеров. I. Переходы поли-н-алкилметакрилатов в стеклообразное состояние. Роджерс, Манделкерн (Glass formation in polymers. I. The glass transitions of the poly-(*n*-alkyl methacrylates). Rogers Senta S., Mandelkern Leo), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 7, 985—990 (англ.)

Определены зависимости уд. объема от т-ры и т-ры стеклования T_g для ряда поли-*н*-алкилметакрилатов от полиметилметакрилата до поли-*н*-додецилметакрилата. По данным о плотности определения уд. объемы при 25°, T_g и 120° и коэф. расширения выше и ниже T_g. Для поли-*н*-октадецилметакрилата обнаружен переход 1-го рода при 37,5°, объясняемый кристаллизацией боковых цепей. Для стеклующихся полимеров T_g непрерывно уменьшается с ростом числа углеродных атомов в боковой цепи; коэфф. расширения и уд. объем при 120° возрастают. Найдено, что $T_g = 656 - 6{,}3 \cdot 10^2 v_{120}$. Результаты объясняются, на основе представлений об изменении уд. объема с т-рой в зависимости от строения цепи и об изменении доли уд. объема с т-рой, обусловленной свободным объемом и собственным объемом молекул (объемом плотноупакованной жидкой структуры). Предполагается, что увеличение свободного объема и уменьшение T_g с ростом длины боковой цепи является следствием уменьшения плотности энергии когезии. Ю. Липатов

10180. Механические свойства полиуретановых эластомеров в области перехода от каучукоподобного к стеклообразному состоянию. Ландел (Mechanical properties of a polyurethane elastomer in the rubber-to-glass transition zone. Landel Robert F.), J. Colloid Sci., 1957, 12, № 3, 308—320 (англ.)

В области частот 45—6000 *гц* и т-р от —16 до +39° измерены составляющие комплексной податливости сдвигу для полиуретана вулколлан 18/40, приготовленного из полиэфира на основе адипиновой к-ты и смеси этилен- и пропиленгликоля и нафталин-1,4-диизоцианата. Полученные данные обработаны по методу приведения переменных и вычислена температурная зависимость фактора приведения a_T, которая следует теоретич. зависимости. Вычисление функции распределения времен запаздывания показало, что ее форма близка к форме функции для полиизобутилена; отношение максимума функции распределения к равновесной податливости близко к соответствующим значениям для гелей трибутирата целлюлозы и поливинилхлорида (сшитых кристаллизацией). В зоне перехода от каучукоподобного к стеклообразному состоянию функция распределения со стороны больших времен имеет наклон — $^1/_2$ в соответствии с теорией Роуза; в области малых времен наклон несколько меньше, как у виниловых полимеров. На основании полученных данных автор делает вывод, что переход от структуры цепи, характерной для виниловых полимеров, к структуре цепи полиэфира, содержащей несколько смежных метильных групп, не изменяет существенно механич. свойств. Сшивание влияет в первую очередь на равновесный модуль. Изменения динамич. модуля или податливости согласуются с наблюдаемыми для гелей, сшитых за счет кристаллизации. Ю. Липатов

10181. Динамические механические свойства поли-н-бутилметакрилата. Чайлд, Ферри (Dynamic mechanical properties of poly-*n*-butyl methacrylate. Child William C., Jr, Ferry John D.), J. Colloid Sci., 1957, 12, № 3, 327—341 (англ.)

Исследованы составляющие комплексной податливости I' и I'' поли-*н*-бутилметакрилата мол. весов $3{,}05 \cdot 10^6$ (I) и $0{,}37 \cdot 10^6$ (II) при частотах 24—2400 *гц* и т-рах 44—135°. Значения I' и I'' близки друг к другу для I и II, что указывает на независимость механич. свойств в области перехода от мол. веса. Полученные данные приведены к т-ре отсчета 100°. Полученные зависимости могут быть приведены к единой кривой с использованием фактора приведения, одинакового для I'_p и I''_p, кроме области 35—80° для I'_p и 110—135° для I''_p. Первая аномалия приписывается наличию одновременно с α-механизмом, обусловленным движением основной цепи, также и β-механизма, обусловленного движением боковой цепи. Вторая аномалия представляет собой новый тип отклонения от обычной суперпозиции методом приведения переменных; такое обострение максимума I''_p с ростом т-ры приписано изменению в расположении точек переплетения цепей. Значения фактора приведения a_T следует зависимости Вильямса — Ланделла — Ферри (за исключением области аномалии). Авторам удалось разделить долю I'_p, обусловленную β-механизмом, I'_β, от доли обусловленной α-механизмом. Кривые зависимости I'_β от ωa_T не накладываются друг на друга при различных т-рах, но могут быть совмещены путем горизонтального сдвига при помощи фактора $\lg a_{T\beta} - \lg a_T$, где $a_{T\beta}$ — фактор приведения для β-механизма. В области 55—75° $\lg a_{T\beta}$ является линейной функцией абс. т-ры с кажущейся энергией активации 24 *ккал*. Из полученных данных вычислен спектр распределения времен релаксации и запаздывания для двух механизмов по методу второго приближения Вильямса и Ферри. Релаксационный спектр для α-механизма близок по форме к наблюдаемому для других полимеров. Полученные данные сопоставлены с данными для полиэтилметакрилата (РЖХим, 1957, 57720). Спектр β-механизма имеет более резкий максимум для поли-*н*-бутилметакрилата, чем для полиэтил- и полиметилметакрилата. Ю. Липатов

10182. Хемореологическое изучение полиуретановых эластомеров. Колодни, Тобольский (Chemorheological study of polyurethan elastomers. Colodny P. C., Tobolsky A. V.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 16, 4320—4323 (англ.)

Исследована релаксация в полиуретановых эластомерах, полученных на основе этилен- и пропиленадипата и тиокола ZL-219, сшитых таким образом, что в одних образцах преобладают уретановые связи, а в других в равном кол-ве имеются связи типа замещ. мочевинных или биуретовые. Описаны методы получения и структура полученных полимеров. Ранее было показано, что релаксация напряжений в таких полимерах вызывается не разрывом эфирных связей, но разрывом уретановых, биуретовых и замещ. мочевинных связей. На основании полученных в данной работе результатов авторы делают вывод, что уретановые связи являются наиболее стабильными; они претерпевают разрыв со скоростью, составляющей $\sim {}^1/_{10}$ скорости разрыва биуретовых и замещ. мочевинных связей. Ю. Липатов

10183. Свойства некоторых каучукоподобных материалов при динамическом сдвиге. Флетчер, Гент (Dynamic shear properties of some rubber-like materials. Fletcher W. P., Gent A. N.), Brit. J. Appl. Phys., 1957, 8, № 5, 194—201 (англ.)

При различных частотах и т-рах исследованы динамич. свойства каучуков при деформациях сдвига. Невулканизованный и вулканизованный ненаполненный НК, вулканизаты тиокола и бутадиенстирольного каучука близки по зависимости динамич. модуля сдвига от частоты и по гистерезисным потерям. Динамич. модуль возрастает с наполнением сажей и уменьшается с введением пластификатора. Результаты измерений обработаны методом приведения переменных.

В. Сапронов

10184. Модели материалов с потерями на цикл, почти не зависящими от частоты. Пельцер (Models of materials with loss per cycle nearly independent of frequency. Pelzer H.), J. Polymer Sci., 1957, 25, № 108, 51—60 (англ.; рез. франц., нем.)

Многие высокополимеры характеризуются диэлектрич. или механич. потерями (на один цикл), практически не зависящими от частоты ω вплоть до очень низких ω. Предложены 3 функции, обеспечивающие приблизительное постоянство мнимой части механич. податливости J в широком интервале ω: $J \sim \lg(1 + \Omega^2/p^2)$, $J \sim \lg(1 + \Omega/p)$ и $E = 1/J \sim \lg(1 + Tp)$. Здесь $p = i\omega$, а Q и T — параметры, которые выбираются возможно большими по величине. Первые 2 функции относятся к постоянной амплитуде силы, а третья — к постоянной амплитуде деформации. Эти функции сопоставлены с лестничными структурами (из пружин и поршней), податливость которых описывается соответствующими функциями. О. Птицын

10185. К вопросу о вычислении фотоэластического коэффициента для полимеров. Готлиб Ю. Я., Докл. АН СССР, 1957, 114, № 1, 57—60

Вычислены фотоэластич. коэффициенты (ФЭК) $B = (\Delta n/t)$ (Δn — двойное лучепреломление, t — напряжение) в области небольших одноосных деформаций для блочных каучукоподобных полимеров. Рассматривается модель полимера в виде произвольной

изотропной полидисперсной гауссовой сетки, составленной из цепей с заторможенным внутренним вращением (ЗВВ). Деформация считается малой, если сетка остается гауссовой. Учитываются возможные флуктуации внутренних узлов сетки. Общее выражение для ФЭК имеет ту же форму, что и в обычной теории Куна — Трелоара. Для гауссовых сеток ФЭК в области малых деформаций не зависит от распределения мол. весов цепочек, образующих сетку, т. е. от полидисперсности сетки, и от ее функциональности. ФЭК в указанной области деформаций для «рыхлых» гауссовых сеток определяется не способом соединения цепочек в сетку, а строением отдельных цепей: поляризуемостью звеньев и ЗВВ. Ю. Готлиб

10186. **Изменение межмолекулярной структуры капронового волокна в результате тепловой обработки. Покровский Л. И., Пакшвер А. Б.,** Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 4, 478—482 (рез. англ.)

Для оценки изменения структуры капроновых волокон, подвергнутых различным видам термообработки, предлагается определять кол-во тепла, выделенного при растворении волокна в калориметре за 15 мин. и называемого авторами кинетич. характеристикой теплоты растворения. Такая оценка показывает, что термообработка приводит к повышению плотности волокон (уменьшается теплота растворения). Ю. Липатов

10187. **Влияние набухания на прочность вулканизатов. Догадкин Б. А., Федюкин Д. Л., Гуль В. Е.,** Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 3, 287—292 (рез. англ.)

При набухании вулканизата НК в диметил- и диоктилфталате, а СКС-30 в дибутил-, диоктилфталате, в дибутил- и диоктилсебацинате сопротивление разрыву *P* монотонно падает с увеличением степени набухания. При набухании вулканизата НК в дибутилфталате и дибутилсебацинате, а из СКС-30 в диметилфталате и нитрильного каучука в диметил-, дибутил-, диоктилфталате и дибутилсебацинате *P* изменяется немонотонно, проходя через максимум при набухании 5—10%. Относительное удлинение $\Delta\varepsilon$ и *P* при набухании изменяются симбатно. Такие изменения свойств объясняются взаимоналожением различно направленных процессов облегчением ориентации цепных молекул вследствие увеличения их гибкости при набухании, ослаблением межмолекулярных связей. Немонотонное изменение *P* и $\Delta\varepsilon$ наблюдается, если мягчители вводятся в смесь при изготовлении. В. Сапронов

10188. **Эластическая деформация древесины. Иванов Ю. М.,** Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 3, 293—298 (рез. англ.)

Изучена дефармация набухшей древесины (НД) в области напряжений, отвечающих мгновенной упругости, и в области более высоких напряжений, вызывающих развитие деформаций последействия. Найдено, что во 2-й области при сжатии вдоль оси волокна возникают значительные обратимые деформации (5—10% первоначальной длины), не вызывающие изменений в микростроении НД, но сопровождающиеся необратимым уменьшением равновесного модуля. Это уменьшение обусловлено выходом целлюлозы вторичных оболочек из состояния естественного «застеклования» вследствие нарушения внутри межмолекулярных связей под действием силового поля и вследствие повышения подвижности цепей. Получающиеся низкие значения модуля сохраняются при последующей деформации НД в 1-й области. В. Кабанов

10189. **О деформациии хлопковой целлюлозы при растяжении. Нигманходжаева М. С., Усманов Х. У.,** Докл. АН УзССР, 1957, № 4, 35—38 (рез. узб.)

Изучена деформация хлопковой целлюлозы в абсолютно сухом состоянии и при относительной влажности 60%. Показано, что в абсолютно сухом состоянии целлюлозы деформация складывается из истинно упругой и эластической. Пластическая деформация в сухом состоянии отсутствует и появляется лишь при увлажнении волокна. В. Кабанов

10190. **Исследование диэлектрических свойств волокон. II. Измерения диэлектрических свойств вискозного волокна при низких частотах. Исида, Матида, Такаянаги, Ириэ** （纖維の誘電的研究. 第2報. 低周波電場における纖維素纖維の誘電的研究. 石田陽一，町田傑，高柳素夫， 入江富士男）， 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1957, **14**, № 142, 71—78 (японск.; рез. англ.)

Для исследования связи между тонкой структурой и диэлектрич. свойствами волокна в низкочастотной области, изучены различно обработанные образцы из вискозного волокна, тонкая структура которых преобразована отжигом или гидролизом. Часть I см. РЖХим, 1957, 63725. Резюме авторов

10191. **Низкотемпературная диэлектрическая абсорбция в полиметилметакрилате. Шейбер, Мид** (Low-temperature dielectric absorption in polymethyl methacrylate. Scheiber D. J., Mead D. J.), J. Chem. Phys., 1957, **27**, № 1, 326—327 (англ.)

В области частот 200 *гц* — 200 *кгц* и т-р от —120 до +20° измерены слагающие комплексной диэлектрич. постоянной образцов полиметилметакрилата. Показано, что существование низкотемпературного максимума поглощения при —20° (γ-переход) обусловлено наличием в полимере адсорбированной воды. Ю. Липатов

10192. **Теория образования высокомолекулярных соединений. II. Имото, Саотомэ, Мори** （高分子生成論. 井本稔， 早乙女和雄， 森彌生）， 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1957, **12**, № 6, 18—23 (японск.)

Обзор за 1956 г. Часть I см. РЖХим, 1957, 60758.

10193. **Полимеризация этилена с катализаторами из металлических окисей. Кикош, Михаил, Корлэтяну** (Polimerizarea etilenei cu catalizatori de oxizi metalici. Chicos I., Mihail, Corlateanu P.), Rev. chim., 1957, **8**, № 6, 406—409 (рум.: рез. русск., франц., нем., англ.)

При полимеризации полиэтилена Филлипса с катализатором, полученным нанесением на $SiO_2 — Al_2O_3$ одной CrO_3, выделены полимеры с сравнительно низким мол. весом. При работе с многокомпонентными катализаторами, содержащими другие металлич. окиси кроме CrO_3, получены полимеры с м. в. 30 000—70 000. Резюме авторов

10194. **Полимеризация изопрена под действием *н*-бутиллития. Се, Тобольский** (Polymerization of isoprene by *n*-butyl lithium. Hsieh Henry, Tobolsky Arthur V.), J. Polymer Sci., 1957, **25**, № 109, 245—247 (англ.)

Полимеризация изопрена в присутствии *н*-бутиллития (I), приготовленного по методу Циглера (Ziegler K., Colonius H., Ann., 1930, **479**, 135—149), в р-ре бензола или *н*-гептана протекает на твердой поверхности, причем образующийся полимер более чем на 90% состоит из *цис*-1,4-конфигураций. Полимеризация в присутствии I, приготовленного по методу Гильмана (Gilman H. и др., Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 1499), в р-ре эфира протекает в гомог. фазе и образующийся полимер представляет собой смесь 3,4-, 1,2- и *транс*-1,4-конфигураций. При проведении полимеризации в присутствии I, приготовленного по методу Гильмана, в р-ре *н*-гептана образующийся полимер имеет строение, промежуточное между строениями двух описанных выше полимеров. Т-ра опытов 0°—65°. А. Праведников

10195. **Винильная полимеризация солей *п*-винилбензилтриалкиламмония. Джонс, Гёц** (p-Vinylbenzyl trialkyl ammonium salts in vinyl polymerization

Jones Giffin D., Guetz Shirley J.), J. Polymer Sci., 1957, 25, № 109, 201—215 (англ.; рез. франц., нем.)

Для синтеза исходных мономеров использованы метод хлорметилирования фенилэтилбромида с последующим замещением двух атомов галоида в результате р-ции с третичным амином или проведение р-ции последних с хлористым *n*-винилбензилом. Полученные соединения легко полимеризуются под действием динитрилазоизомасляной к-ты и гидроперекиси *трет*-бутила. Сополимеры производного триметиламина (аналогичного соединению, полученному ранее частичным хлорметилированием и аминированием полистирола) со стиролом или винилтолуолом отличаются полной растворимостью в воде при содержании четырех замещ. аминогрупп порядка 15—25 мол.%. Исследовались вязкость и светорассеяние полимеров и сополимеров в водн. ацетоне в зависимости от содержания ацетона (50—10%). В р-рах наблюдаются явления, характерные для полиэлектролитов (эффект Фуосса), которые могут быть устранены путем увеличения конц-ии полимера или добавления солей (NaCl). Сравнение степени помутнения в присутствии солей в водн. р-ре ацетона (50 : 50 и 20 : 80) дает очень близкие результаты, что принимается как указание на отсутствие агрегации. Приведены данные исследования полимера триметиламина и его сополимера с акриламидом, подвергшимся частичному гидролизу, при различном содержании NaCl; получены более низкие значения для вязкости гомополимера, причем вязкость сополимера снижается с увеличением в нем содержания катионного мономера. Измерение электропроводности мономера и гомополимера обнаружили различия в отношении зависимости от конц-ии. Получены также сополимеры со стиролом, метилакрилатом, нитрилом акриловой к-ты и др.; изучены их свойства, в частности отношение к красителям и токсичность. Н. Мотовилова

10196. **Виниловая полимеризация. XVIII. Кинетика полимеризации акрилонитрила в бензоле. Имото, Такацуги** (Vinyl polymerization. XVIII. Kinetics of the polymerization of acrylonitrile in benzene. Imoto Minoru, Takatsugi Hiroshi), Makromolek. Chem., 1957, 23, № 2-3, 119—127 (англ.; рез. нем.)

Исследована кинетика полимеризации акрилонитрила в бензольных и бензол-диметилформамидных р-рах при 50°. После достижения глубины превращения в несколько процентов полимеризация протекает с постоянной скоростью; начальная скорость р-ции подчиняется ур-нию: $V = k\,[\mathrm{K}]^{0,6\sim1}[\mathrm{M}]^{1,6\sim3}$, где [K] и [M] — конц-ии инициатора и мономера. На основании предположения, что обрыв цепи осуществляется как в результате бимолекулярной, так и мономолекулярной р-ций и что в системе существует стационарная конц-ия радикалов, авторами выведено ур-ние для скорости р-ции: $V/[\mathrm{K}] = A' + B'\,[\mathrm{K}]^{-1/2}$, где $A' = (k_p 2f\rho k_d / k_{t1})\,[\mathrm{M}]$, $B' = (k_p\,[\sigma 2 f k_d]^{1/2} / k_{t2}^{\ 1/2})\,[\mathrm{M}]$, k_p (и k_d — константа скоростей р-ций роста цепи и распада инициатора, k_{t1} и k_{t2} — константы скоростей р-ций обрыва по мономолекулярному и бимолекулярному механизмам, ρ и σ — доли радикалов, гибнущих по мономолекулярному и бимолекулярному механизмам, f — эффективность инициирования. Показано, что выведенное ур-ние хорошо описывает эксперим. результаты. Часть XVII см. РЖХим, 1957, 60766. А. Праведников

10197. **Зависимость критической мицеллярной концентрации эмульгаторов для эмульсионной полимеризации от концентрации катализатора и мономера (исследование эмульсионной полимеризации химией поверхностей. III). Канамару, Тэрасаки** (乳化剤の臨界ミセル濃度に及ぼす重合觸媒お びモノマー添加の影響. 金丸競, 寺崎巖), 工業化學雜誌, Kōgё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 4, 280—282 (японск.)

Изменение крит. мицеллярной конц-ии (C) промышленного эмульгатора (эксерин), измеренное методом титрования пинацианолхлоридом, от конц-ии m (*моль/л*) $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl или $(NH_4)_3PO_4$ выражается следующим ур-нием: $\lg C = -0{,}0772\,\lg m - 3{,}349$. Кривая изменения C от вес.% мономера метилметакрилата имеет отчетливый минимум при $\sim 1{,}5\%$ мономера. Проведено также подобное исследование системы, состоящей из мономера, эмульгатора и $(NH_4)_2SO_4$. Результаты подтверждают, что мицеллярная растворимость существенна для эмульсионной полимеризации. Часть II см. РЖХим, 1957, 63737.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 20, 14371. Katsuya Inouye

10198. **Действительный состав «совместных полимеров» аллиламина с метакриловой кислотой. Джонс** (The true composition of allylaminemethacrylic acid «copolymer». Jones John F.), J. Polymer Sci., 1957, 25, № 109, 237—239 (англ.)

Из данных хим. и ИК-спектроскопич. анализов полимеров, полученных при полимеризации эквимолярной смеси аллиламина и метакриловой к-ты, высказано предположение, что полученный полимер представляет собой не совместный полимер, а аллиламониевую соль полиметакриловой к-ты. Это предположение подтверждено также опытами по отгонке аллиламина из р-ра полимера, нейтрализованного NaOH. А. Праведников

10199. **Полимеризация ε-капролактама в присутствии Na и CO_2 в растворителе и в блоке в присутствии смеси щелочных активаторов. Хшчонович** (Polimeryzacja ε-kaprolaktamu wobec Na i CO_2 w rozpuszczalniku oraz w bloku wobec mieszanin aktywatorów zasadowych. Chrzczonowicz Stanisław), Zesz. nauk. Politechn. łódzkiej, 1957, № 15, 65—92 (польск.; рез. русск., англ.)

Исследован процесс полимеризации (П) ε-капролактама в ксилоле в присутствии Na и CO_2. Определена зависимость степени П полученного полиамида от кол-ва Na при определенном кол-ве CO_2. Из продуктов р-ции в безводн. среде выделены смесь натриевой соли поликапролактама, $NaHCO_3$ и Na_2CO_3. Предложен возможный механизм р-ции. В лабор. условиях исследован ход П капролактама в блоке. В качестве активаторов использованы: суспензия смеси натриевой соли поликапролактама, $NaHCO_3$ и Na_2CO_3 в ксилоле; смесь NaOH и CaO; смесь NaOH и ZnO. Определены зависимость степени П и выхода р-ции от кол-ва активаторов и времени р-ции. В полузаводских условиях исследован ход процесса П капролактама в блоке в присутствии тех же самых активаторов и NaOH и определены параметры процесса. Из полученных полиамидных масс выпрядено волокно и исследованы его механич. свойства. Из резюме автора

10200. **Окислительно-восстановительное поведение и явления включения у производных гемина и геминполипептидов. Лауч, Брозер, Беккер** (Redoxverhalten und Einschließungserscheinungen von Häminderivaten und Häminpolypeptiden. Lautsch W., Broser W., Becker Kl.), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 1, 174—180 (нем.)

Измерены окислительно-восстановительные потенциалы (П) некоторых соединений, моделирующих ферменты: мезогемин-IX-L-глутаминовой к-ты, мезогемин-IX-поли-DL-(фенилаланинглутаминовой к-ты), мезогемин-IX-поли-DL-(лизинфенилаланина). Показано, что изменение П составляет соответственно —30, —60 и — 30 *мв* на единицу pH. Добавление свободной от действующих групп поли-DL-(фенилаланинглутаминовой к-ты) или γ-декстрина приводит к повышению П. В случае гемохромогенов включение их в полипептидную

цепь приводит к снижению П. Авторы связывают это с образованием клатратных соединений, существование которых доказано для системы мезогемин — γ-декстрин. Д. Кнорре

10201. «Монодисперсный» полистирол. **Бьянки, Прайс, Зимм** («Monodisperse» polystyrene. Bianchi J. P., Price F. P., Zimm B. H.), J. Polymer Sci., 1957, 25, № 108, 27—38 (англ.; рез. франц., нем.)

Описан метод получения полимеров с очень узким распределением по мол. весам. Водн. эмульсию мономера, содержащую фотосенсибилизатор, облучают кратковременными вспышками света, длительность которых в несколько раз меньше, чем время между отдельными вспышками. Средняя продолжительность жизни радикалов, а следовательно, и мол. вес полимера определяются в этом случае длительностью темнового периода. Верхний предел получаемых мол. весов определяется скоростью р-ции передачи цепи; при 0° этот предел равен нескольким миллионам. Описанным методом приготовлены полистиролы с различными мол. весами (фотосенсибилизатор — амид азоизомасляной к-ты). А. Праведников

10202. Отверждение бутилированных аминосмол. **Тучин** (The curing of butylated amino resins. Touchin H. R.), J. Oil and Colour Chemists' Assoc., 1956, 39, № 9, 653—669 (англ.)

Исследована кинетика потери веса бутилированных мочевинных смол при нагревании в разных условиях в течение 240 час. На основании полученных результатов сделан вывод, что при термич. обработке протекают по крайней мере 2 процесса: 1) мономолекулярный, соответствующий полимеризации дибутилового эфира диметилолмочевины, с потерей только бутанола и 2) потеря летучих из отвержденной пленки. Фракционированием смолы установлено, что продукт, получаемый в процессе произ-ва, к концу отгонки содержит только связанный бутанол. Найдено, что скорость полимеризации диметилолмочевины увеличивается в р-ре. Л. Песин

10203. Влияние интенсивности излучения на деструкцию Kel-F под действием ионизирующих излучений. **Гудман, Колман** (The dose rate dependence of Kel-F degradation by ionizing radiation. Goodman Jerome, Coleman John H.), J. Polymer Sci., 1957, 25, № 109, 253—256 (англ.)

Исследовано действие β-излучения Sr^{90} на диэлектрич. свойства Kel-F 300 (полимонохлортрифторэтилен) и показано, что доза, при которой происходит пробой полимерной пленки толщиной 0,076 *мм* при напряжении 1500 *в*, для этого полимера пропорциональна квадратному корню из интенсивности излучения. А. Праведников

10204. Гетеродисперсность и молекулярное строение декстрана, применяемого в качестве плазмового объемного заменителя. **Кассан, Хегедюш, Куба, Барань, Тёмёркень** (Plazma-pótló dextrán heterodiszperzitásának és molekulaszerkezetének vizsgalata. Kasszán Béla, Hegedüs László, Guba Ferenc, Berány Mihályné, Tömörkény Endre), Magyar kém. folyóirat, 1955, 61, № 3, 65—73 (венг.; рез. англ.)

Изучались мол. вес, гетеродисперсность и соотношение гликозидных связей 1,6 к 1,4 в образцах кислотногидролизованного декстрана — плазмового заменителя с вязкостью 0,16—0,21. Получены следующие результаты: 1. Разработан лабораторный метод фракционирования декстранов. 2. Определен мол. вес расщепленных и фракционированных декстранов при помощи графич. выражения величины $\eta_{уд}/C$, в конц-иях от 1 до 10% (*w*/*v*). Величины $\eta_{уд}/C$, найденные в 6,8—10%-ных р-рах, более удобны для характеристики мол. веса, чем величины истинной вязкости. 3. Мол. вес декстрана и различных его фракций найден путем определения диффузии и ультрацентрофугированием. Установлено, что кислотно-расщепленные, нефракционированные декстраны с истинной вязкостью 0,16—0,21 обладают очень высокой гетеродисперсностью. В случае использования их в качестве плазмовых заменителей необходимо удалять фракции с очень маленьким и с очень большим мол. весом путем одно- или многократного фракционирования. 4. Установлено, что гликозидные связи исследуемых образцов являются связями типа 1,6 у расщепленных и фракционированных декстранов на 85%, у нерасщепленных декстранов на 73% и у прогидролизованных на 91%. Резюме авторов

10205. Синтез органических высокомолекулярных соединений. **Ван Бао-жэнь** (有機高分子化合物的合成. 王葆仁), 化學通報, Хуасюэ тунбао, 1955, № 2, 65—77 (кит.)

10206. О получении полиметакриламида. **Эвва** (A polimetakrilamid előállításáról. Evva Ferenc), Magyar kém. folyóirat, 1956, 62, № 2, 41—43 (венг.; рез. англ.)

Описан простой и удобный метод получения полиметакриламида (I) из метилметакрилата (II) без промежуточного выделения мономерного метилметакриламида (III). 100 *мл* II и 400 *мл* конц. р-ра NH_4OH (IV) перемешивают при нормальной т-ре (7 дней по 8 час; через 1—2 дня р-р становится гомогенным); после отгонки в вакууме (70—75°) избытка IV и CH_3OH получают р-р III; нагреванием его (3—4 часа) с 0,5—1 *г* $(NH_4)_2S_2O_6$ получают сиропообразный р-р I, из которого метанолом (3—4-кратный объем) высаждают I, влажность 12,4%, содержание N 11,75%, содержание амидных групп 43,1% (мол.), имидных групп 47,5%, кислотных 9,4%; высаждение I можно произвести также с помощью конц. H_2SO_4 (характеристика получаемого I: влажность 3,6%, содержание N 10,9%, амидогрупп 37,2% (мол.), имидогрупп 45,5%, кислотных групп 17,3%), а также 15%-ной CH_3COOH. Л. П.

10207. Начальное окрашивание фенольных смол, получаемых с аммиаком в качестве катализатора. **Адзума, Имото** (アンモニア觸媒によるフエノール系樹脂の初期着色. 東敬一, 井本英二), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 10, 1228—1229 (японск.)

Причина появления желтой окраски у фенолформальдегидных смол, приготовленных с использованием в качестве катализатора NH_3 или первичных аминов, заключается в образовании в процессе поликонденсации фенолов с формальдегидом ароматич. альдегидов по р-циям Даффа и Со́ммле; образовавшиеся альдегидные группы реагируют с остаточным NH_3 или аминами с образованием азометиновых связей, что и приводит к появлению желтой окраски. Это подтверждено выделением 3,5-дихлорсалицилового и салицилового альдегидов из реакционной смеси, полученной нагреванием 2,4-дихлорфенола или фенола с формальдегидом и гексаметилентетрамином, а также близостью УФ-спектров 2-окси-N-2′-оксибензилиденбензиламина и спирт. экстракта пожелтевшей смолы. Л. Яновская

10208. Строение молекулы целлюлозы и ее распад. **Иванов В. И.**, Изв. АН ССР. Отд. хим. н., 1957, № 3, 358—365

Доклад на общем собрании Отделения химических наук АН СССР 23 ноября 1956 г. обзорного характера по вопросу строения молекулы целлюлозы, уточнения хим. превращений оксицеллюлоз в кислой и щелочной средах и химизм термич. распада целлюлоз. Библ. 55 назв. Т. Макарова

10209. Структура лигнина. VIII. Характеристика этаноллигнина из ели, полученного новым методом. **Арлт, Сарканен, Шюрх** (Lignin structure

VIII. Characterization of ethanol spruce lignin prepared by a new method. Arlt Herbert G., Jr, Sarkanen Kyosti, Schuerch Conrad), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 9, 1904—1906 (англ.)

Лигнин (I) из еловой древесной муки извлекали спиртом $CHCl_3$ при 60° с 0,2 н. р-ром HCl в абс. спирте (см. Schuerch J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 5061). Образцы этаноллигнина выделялись дробным осаждением из $CHCl_3$ эфиром и петр. эфиром (фракции А 1—4, S 1—3) и исследовались на содержание —OCH_3-групп, OC_2H_5-групп, % С, % Н, % фенольных ОН-групп. Отношение % OCH_3 (% общего С — % включенного С при этанолизе) приближается у **I** к теоретически рассчитанному для пропилгваяцилового полимера (0,242—0,256 для **I** и 0,258 теор.). Эта величина в фракции А — I = 0,209, что связано с загрязнением ее углеводами. По полученным данным рассчитана ф-ла **I** $C_9H_{7,6}O_{2,6}(OCH_3)_{0,95}$, близко совпадающая с ф-лой Эрдтмана для **I** из лигносульфоновых к-т и Фрейденберга для медно-аммиачного **I**. Измерен УФ-спектр образцов I — S — 1,2,3 в спирте и диоксане.

А. Юркевич

10210. Сравнительное исследование прочности метоксильных групп различных препаратов лигнина древесины ели. Вацек, Лимончев, Цейслер (Vergleichende Untersuchungen über die Haftfestigkeit von Methoxylgruppen verschiedener Ligninpräparate des Fichtenholzes. Wacek Anton v., Limontschew, Wladimir, Zeisler Franz), Chem. Ber., 1956, 89, № 2, 447—453 (нем.)

Изучена способность к отщеплению CH_3O-групп в щел. среде у следующих препаратов лигнина (I): ацетон-лигнина, метанол-лигнина (Клейнерт — Таенталь), метанол-лигнина (Гибберт), гидролизного лигнина (II). Обработка препаратов проводилась при комнатной т-ре и при 100°, 1—150 час. Точное определение CH_3OH проводилось по методу Вацека и Цейслера (РЖХим, 1956, 1200). Показано, что устойчивость CH_3O-групп у препаратов **I** различна — особенно устойчивы **II**, отщепляющие лишь 0,059% при 48 час. на холоду.

А. Юркевич

10211. Разделение хроматографией на бумаге мономерных продуктов этанолиза лигнина. III. Крацль, Шверс (Über die papierchromatographische Trennung der monomeren Äthanolyseprodukte des Lignins. III. Kratzl Karl, Schweers Werner), Chem. Ber., 1956, 89, № 2, 186—192 (нем.)

С помощью хроматографии на бумаге изучены продукты этанолиза лигнинов твердых пород и искусств. лигнина, полученного энзиматически по Фрейденбергу из *n*-оксикоричного спирта (I). Для идентификации полученных продуктов в качестве свидетелей на хроматограммах использованы чистые препараты фенилпропановых производных; проведено хроматографич. изучение смесей; α-этоксипропиосирингона (**IB**), сирингоилацетила (**IIB**), сирингилацетона (**IIIB**), сиреневого альдегида (**IVB**), α-оксипропиосирингона (**VB**), α-этокси-1-(4-окси-3,5-диметоксифенил)-пропанона-2 (**VIB**), 4-окси-α-этоксипропиофенона (**IC**), 4-оксибензоилацетила (**IIC**), 4-оксифенилацетона (**IIIC**), 4-оксибензальдегида (**IVC**), 4,α-диоксипропиофенона (**VC**), 1-этокси-1-(4-оксифенил)-пропанона-2 (**VIC**). В этанолизатах древесины бука, солянокислотного, медно-аммиачного лигнинов и лигнина сульфитного щелока из древесины бука обнаружены пятна **IA**, **IIA** (Сообщение 1 и 2 см. РЖХим, 1957, 42927), **IB**, **IIB**, **IVB**. В этанолизате искусств. лигнина, полученного энзиматич. дегидрированием **I** найдены (р-ритель — бензин-дибутиловый эфир-вода, 6 : 1 : 1) пятна **IB**, R_f 0,45, **IIC**, (?) R_f 0,38, **IIIC**, (?) R_f 0,20, **IVC**, (?) R_f 0,19, **VC**, (?) 0,05, **VIC**, (?) R_f 0,42. Продукты этанолиза из дегидрополимера **I** получаются, однако, в значительно меньшем кол-ве, чем из дегидрополимера кониферисового спирта. Смесь, содержащую сиринговые производные, подвергли хроматографии (р-ритель—вода-бзн.-хлф.-метанол, 5 : 7 : 2 : 1), проявление реактивом Дениса в атмосфере NH_3 : **IB**, R_f 0,63, **IIB**, R_f 0,44, **IIIB**, R_f 0,33, **IVB**, R_f 0,22, **VB**, R_f 0,06, **VIB**, R_f 0,61. **VIB** синтезирован по следующей схеме: **IIIB** → 1-(4-ацетокси-3,5-диметоксифенил)-пропанон-2 (**VII**) → 1-бром-1-(4-ацетокси-3,5-диметоксифенил)-пропанон-2(**VIII**) → 1-этокси-1-(4 ацетокси-3,5-динетоксинил)-пропанон-2 (**IX**) → **VIB**. Из 4-окси-α-ацетоксипропиофенона (**X**) получен **IC**. Из **VC** получен **IIC**. 4-Метоксифенилацетон (**XI**) превращен в **IIIC**. **VIC** получен по схеме: 4-ацетоксифенилацетон (**XII**) → 1-бром-1-(4-ацетоксифенил)-пропанон-2 (**XIII**) → 1-этокси-1-(4-ацетоксифенил)-пропанон-2 (**XIV**) → **VIC**. Из 2,0 *г* **IIIB** в 50 *мл* 10% NaOH и 12 *мл* $(CH_3CO)_2O$ получено **VII**, 79%, т. пл. 89,5—90° (эф.-петр. эф.). Из 1,3*г* **VII** в 80 *мл* абс. эфира и 1,0 *г* Br_2 получили **VIII**, выход — 1,7 *г*, который обработали в р-ре 65 *мл* абс. спирта, 1,4 *г* $AgCH_3COO$ (9 час., кипячение), получено 0,75 *г* масла **IX**, т. кип. 130—150° / 10^{-2}. Р-р 0,75 *г* **IX** обработали 0,09 *г* и выделили 45% **VIB**, т. кип. 150—170° / 10^{-1}. Из 3 *г* α-бром-4-оксипропиофенона и 9 *г* CH_3COONa в 25 *мл* CH_3COOH (кипячение 12 час.) получено 79% **X**, т. кип. 130—150° / 10^{-3}. 2 *г* **X** в 50 *мл* 3%-ного р-ра HCl в абс. спирте кипятили 10 час. Получено 0,6 *г* **IC** в виде масла. 5,2 *г* $CuSO_4$, 1,8 *г* **VC**, 8,7 *г* пиридина и 4,3 *г* воды нагревали на водяной бане. Получено 39,4% **IIC**, т. пл. 92—93,5° (из бензин-бензол). 110 *г* анетола в 156 *г* CH_3COOH при 35° обработали 288 *г* $Pb(CH_3COO)_4$. Получено 42,5% **XI**, т. кип. 134—136°/10 *мм*. Из **XI** получен 27,7% **IIIC**, т-ра плавления семикарбазона 213°. 5 *г* **IIIC** обработали при — 5° 13,5 *г* $(CH_3CO)_2O$ в р-ре 60 *мл* 10% — NaOH, получено 69% **XII**, т. пл. 42—43°. 4 *г* **XII** обработали 3,4 *г* Br_2 в эфире, полученное масло-**XIII**, после обработки его 4 *г* CH_3COOAg в 130 *мл* абс. сп. (кипячение 14 час.) получено 2,5 *г* **XIV**, т. кип. 130—135°/10^{-3}. 0,9 *г* **XIV** в 40 *мл* сп. обработали 0,11 *г* Na, получено 42% **IVC**, т. пл. 82—84° (эф.-петр. эф.).

А. Юркевич

10212. Хитин и его получение. Бао Гуан-ди (甲殻質及其提煉. 包光迪), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 3, 137—138 (кит.)

10213 К. Симпозиум по технике исследования в области полимеров (Symposium on techniques in polymer science. London, Roy. Inst. Chem., [1957], 79 pp., ill., 7sh. 6d.) (англ.)

10214 Д. О влиянии заместителей на скорость полимеризации ароматических олефинов и диолефинов при катионной полимеризации. Хеймгертнер (Über den Einfluß von Substituenten auf die Polymerisationsgeschwindigkeit aromatischer Olefine und Diolefine bei der kationischen Polymerisation Heimgärtner Rudi. Diss., Dokt. Naturwiss., Techn. Hochsch. Stuttgart, 1957) (нем.)

10215 Д. Влияние условий образования поперечных связей и степени структурирования на механические свойства гуттаперчи. Айходжаев Б. И. Автореф. дисс. канд. хим. н. Н.-и. физ.-хим. ин-т, М., 1957

См. также разделы *Каучук натуральный и синтетический. Резина* и *Синтетические полимеры. Пластмассы* и рефераты: Физ. св-ва высокополимеров 6948. Кинетика и механизм: деполимеризации 7193; поликонденсации 7218, 7220; деструкции синтетических трехмерных полимеров 10148, 10149

Аарн
Абра
Абэ 8
Аван
Авер
Агава
Агбал
Агеев
Агрон
Агрос
Аджел
Аджел
Адзум
Адзум
Азма
Азрие
Айваз
Айзен
Айзен
Айзен
9393
Айход
Анабо
Акиш
Акия
Акуно
Алабь
Алаве
Алекс
9385
Алекс
Алекс
Алекс
Алеши
Алиев
Алима
7535
7592
Альбо
Альпер
Альтер
Альтш
Аляκр
9616
Амосо
Андо
Андо
Андреа
Анощε
Антип

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Аарна А. Я. 9195, 9314
Абрамова Р. А. 7846
Абэ 8098
Авано 7762
Авербух Я. Д. 8309 К
Агава 9419
Агбалян С. Г. 7910
Агеев Н. В. 7643
Агрономов А. Е. 7257
Агроскин И. И. 8280
Аджемян Н. Н. 9576
Аджемян М. Н. 9579
Адзума 10207
Адзуми 7842
Азманов А. 8713
Азрнелович С. С. 6831
Айвазов Б. В. 9250
Айзенберг В. Н. 9393
Айзенберг В. Я. 6840
Айзенберг Л. Н. 7703, 9393
Айходжаев Б. И. 10215Д
Акабори 8155
Акишин П. А. 6900
Акия 8088
Акунов В. И. 8312 К
Алабышев А. Ф. 6818
Алавердян М. Б. 9560
Александрова О. А. 9385
Александрова Т. А. 8707
Алексеев М. 8536
Алексеева Н. Н. 7600
Алешина А. И. 9148
Алиева Ф. З. 7764
Алимарин И. П. 7533, 7535, 7540, 7553, 7592, 7596
Альбов С. В. 7488
Альперович И. А. 8689
Альтерзон Г. С. 10137
Альтшулер О. В. 7137
Алякринская Е. А. 9616
Амосов Г. А. 7460
Андо 7078
Андо Е. 8636 П
Андреасов Л. М. 7400
Анощенко И. П. 8416
Антипин Л. Н. 7290
Аоки 8853
Аояги 7323
Апт Ф. С. 9760
Араки 7756
Араки 8955
Арбузов Г. И. 8021
Аримото 10054
Ария С. М. 7123
Асаи 8138
Асакава 9335
Асанова Д. Э. 9576
Асахара 7831
Асихара 7497
Аскинази З. М. 9424
Астанский Л. 7889
Атальян А. А. 9331
Аята 8004

Б

Баба А. 9241 П
Баберкин А. С. 7270 Д
Бабко А. К. 7602
Багдасарьян Х. С. 7268
Багрянцева П. П. 9333
Бадаева М. К. 9333
Бадалян Х. А. 9622
Баландин А. А. 7256—7258, 7888
Баларев Х. 7147
Балодис Ю. Р. 8362
Бао Бинь-жун 7780
Бао Гуан-ди 10212
Барамбойм Н. К. 8336, 10148, 10149
Баранова Н. А. 10009
Барбанель Ю. 7123
Барвинок М. С. 7169, 7178
Бардин М. Б. 7321, 7613, 7614
Барзаковский В. П. 8759
Барикян Х. Г. 9568
Бартенев В. Д. 8525
Батуев М. И. 6979
Баусова Н. В. 7511
Бацанов С. С. 6974
Бацын Н. П. 10085
Башкиров Г. М. 7148
Беделян О. 10092
Безбородько М. Д. 9332
Бейли 9301
Бейсова М. П. 7623
Белегишанин Н. 7590
Белиловская-Панич А. С. 9619
Белина Т. Н. 7314, 7315, 8439
Белоусов О. К. 7164
Белоцкий Д. П. 7179
Беляев И. Н. 7151, 7161
Беляков А. А. 7700
Белянчиков Г. П. 9319 К
Бенеславский С. И. 7472
Березин И. В. 7210
Березовский М. Я. 9122, 9123
Беркович Т. М. 8863 К
Бернадюк З. А. 9280
Беров Н. 6835
Беус А. А. 7427
Бибиков Н. Н. 7300
Биман Л. А. 10042 К
Биркенгоф А. 8836
Бирюкович К. Л. 8848
Бирюкович Ю. Л. 8848
Бито 9940
Близнюков В. И. 6923
Блюмен Л. М. 8760
Богданов М. И. 7887
Богданов С. В. 7070
Богданова А. В. 7876
Богина Л. Л. 7607
Богомолов Б. Д. 9995
Богоявленский П. С. 7168
Бокша С. С. 7784
Бондарева А. К. 8216
Бондаренко А. В. 7887
Бондаренко Н. Ф. 7354
Бондарь И. А. 7163
Бонев М. 9677
Бородкин В. Ф. 8009
Борчева Т. А. 7556
Бояджиев И. 10053
Боязный Л. С. 8863 К
Брагинская Б. М. 9482
Брауде М. Б. 7979
Бремер Г. И. 8311 К
Брикман С. М. 9625
Бриллиант О. А. 8608
Брон В. А. 8725
Броновицкая В. П. 8019
Брянцева Ю. В. 9931
Бубушян М. Б. 7117
Будберг П. Б. 7155
Будников П. П. 6819, 6889, 8777
Будько И. С. 9148
Буланин М. О. 6929
Булатов А. И. 8860
Булгаков Н. И. 9529
Бурдуков Г. П. 7456
Бурейко В. С. 8838
Бус К. Г. 10042 К
Бутман Л. А. 9612, 9617
Бухаров П. С. 9582
Буцко М. I. 7362

В

Вада 7718
Важенин С. Ф. 7290
Вайль Е. И. 7782
Вакасима 9381
Вакацуки 8027
Вакун М. 8865 П
Валашек Е. Р. 8286
Вальберг Г. С. 8861 К
Ванаг Г. Я. 7879
Ван Бао-Жэнь 10205
Ван Бао-цзюнь 7515
Ван Цзинь 7634
Ван Чжэнь-ци 9077
Варданян А. Г. 7930
Варламов В. С. 9911 К
Варламов М. Л. 8579
Вартанян С. А. 7857
Варшавский Я. М. 7636
Василев Х. 7660
Василенко В. М. 9742
Васильев В. П. 7377
Васильева И. А. 7119
Вассоевич Н. Б. 7460
Ватанабэ 8565
Ватанабэ 8668
Ватанабэ 7260
Вдовенко В. М. 7385, 7386
Вдовиченко В. Т. 9264
Веденеев В. И. 6898
Вейц И. В. 6980
Векслер В. И. 7903
Векшина Е. М. 7962
Велиная Н. Н. 7448
Великсон И. М. 8518
Велков С. Х. 8496
Вельтман Р. П. 7925
Верди-заде А. А. 7608
Верещагин Б. В. 9098, 9101
Виленц С. В. 10041 К
Вильшау К. В. 8314
Вилянская Е. Д. 9327
Виноградов Г. В. 7349, 9332
Вировлянский Г. М. 7439
Воеводский В. В. 7186
Воейтехова В. А. 9132 Д
Воинов А. Н. 9309
Войницкий В. Ю. 8447
Волков А. Ф. 7768
Волкова О. И. 9633
Володуцкая З. М. 9386
Вольф М. Б. 9296
Вольфовская Р. Н. 8519
Воробьев А. С. 7635
Воробьева Н. Ф. 9130 К
Вучков Д. С. 8496
Вылев В. Н. 8813
Вэнь Ю-цзи 9082

Г

Гаврилов Б. Г. 7936
Гайко Б. А. 9086
Галасов П. В. 9523
Галицкий Б. 10122
Галлай З. А. 7532, 7600
Ганиев А. 7397, 7398
Гантман Л. В. 8277
Гао Чин-лан 7837
Гарбар В. Ф. 9519
Гарифьянов Н. С. 6854
Гартц Е. Н. 9223
Гаузнер С. И. 8826
Гацко Г. Н. 6846
Гвоздев М. М. 9332
Геворгян Х. С. 9567
Гейдельберг Э. И. 7251
Гейн Л. Г. 7550, 7604
Гельперин И. И. 8264
Генгринович А. И. 9003
Генин С. А. 8838
Георгиев К. Д. 9670
Георгиева М. 10095
Герасимов Я. И. 7118—7120
Герлинг Э. К. 7433
Герценберг Р. 7441

Гершунс А. Л. 7394
Гецкина Л. 7124
Гибало И. М. 7540
Гибсон Х. 9312
Гиндлин И. 6833
Гинзбург А. И. 7014
Гинзбург Ф. Л. 7591
Гирева Р. Н. 7996
Гладков А. В. 7095
Гладушко В. И. 8587 Д
Глазырин А. И. 6845
Глебов С. В. 8719
Глебова Л. Ф. 8543
Глейм В. Г. 8470
Глориозов П. А. 6844
Глузман Г. М. 10133
Гограмаджян А. Д. 9571
Голов В. Г. 7093
Голованов Н. Г. 9881
Голомолзина М. 7124
Голоушин Н. С. 9233
Голубев А. А. 8524, 8526
Голубцова Р. Б. 7589
Гоникберг М. Г. 7201
Горбылева Н. В. 7700
Гордадзе Г. С. 6881
Гордиевский А. В. 7769
Горелик Б. М. 9949
Горн Л. Э. 8518
Гороховская А. С. 7731
Горшков В. С. 8777
Горячева Н. С. 7695
Гостунская И. В. 7207
Готлиб Ю. Я. 10185
Гото 8804
Гохштейн Я. П. 7768
Градусов Б. Ф. 7417
Граждан П. Е. 7489
Грандберг И. И. 6918
Грацианская Л. Н. 8518
Гребенюк С. М. 8239
Григориади М. Г. 10133
Григорьев Д. П. 6811
Григорьев М. Ю. 9200
Григорьева Н. Е. 7971
Григорян Ю. М. 8811
Гриневич Б. М. 9208
Гринштейн Х. Р. 7474, 8838
Грицулян В. Н. 10036
Грищенко Н. А. 8458
Громов В. С. 10043 Д
Грудинкина Н. П. 7087
Грязнов Г. В. 7196, 7263
Гугнин Ю. А. 9997
Гудриниеце Э. Ю. 7879
Гуль В. Е. 10187
Гурвич А. С. 8688
Гурвич С. М. 9447
Гуреев А. А. 9347

Д

Даванков А. Б. 8596
Давыдова Ф. Л. 8863 К
Дайго 8172
Даймон 7078
Данилова Т. 8091
Данишевский С. Л. 8529
Дань Жо 7512
Дарбинян М. В. 7622
Дарер Р. С. 7170
Даунс Д. 9310
Дашкевич Б. Н. 7877, 7939
Деванова В. П. 9390
Денисов Е. Т. 7210
Денисов П. В. 7496
Денщиков М. Т. 6828
Деревянкин В. А. 8602
Дехтяр И. Я. 7041
Джанполадян Л. М. 9579, 9580, 9581, 9583
Джонс Б. 9312
Джуварлы В. М. 9253
Дзейис В. 8822
Дзинно 8754
Дзифуку 9210
Диколенко Е. И. 8629
Димитров Д. 9271, 9306
Дин Чан-пу 7480
Дмитриева Т. Г. 7394
Дмитриевский О. Д. 7741
Добровольский В. В. 7478
Добрынина Т. П. 9297
Добычин Д. П. 7245
Догадкин Б. 9946, 10187
Долгий Н. З. 7764
Долгина Г. З. 8730
Долгих А. Н. 8824
Доливо-Добровольский В. В. 7445, 8500
Долов М. А. 7152
Домбровский А. В. 7890, 7891
Домнин Н. А. 6808
Дорохов А. К. 8608
Драко О. Ф. 7602
Дриацкая З. В. 9274
Дризовская Т. М. 6844
Дробышев Л. В. 9199
Дроздов Н. П. 7661
Дружинин Г. В. 8326
Дуброва Г. 9728
Дудник В. Ф. 9262
Дурасова Т. Ф. 9802
Дуров С. А. 8419, 8468
Дьяконов И. А. 7872
Дьячковский Ф. С. 7201

Е

Евдокименко А. 8773
Евдокимов В. А. 9093
Егорова Л. Г. 7647
Ёгоршина Л. А. 7904
Елянов Г. Б. 8029
Ениколопян Н. С. 7184
Енэда Н. 9041 П
Еременко В. Н. 7154
Ермаков А. Н. 7392
Ерыкалов Ю. Г. 8009
Есаян Г. Т. 7930
Ефимов Е. А. 7316
Ефимова Н. А. 7093

Ж

Жамагорцян В. Н. 7857
Жарский А. М. 9400
Желудев И. С. 7084
Жельвис А. И. 7618
Жигалкович В. Ф. 8701
Жук Я. А. 6842
Жуков В. А. 9218
Жукова Л. К. 7358

З

Забродкин А. Г. 9805
Завьялов С. И. 7878
Завьялова Е. С. 9615
Загорчик М. М. 6820
Зайдес А. Л. 10121
Зайончковский А. Д. 10133
Закощиков А. П. 9389
Закревская О. М. 9804
Залукаев Л. П. 7812
Заостровский Ф. П. 8309 К
Зарин М. М. 6854
Заринский В. А. 7321
Заславский Ю. С. 9348
Звиададзе Г. Н. 7137
Звягинцев О. Е. 6809, 7644
Зданчук Г. А. 6847
Зедгинидзе Г. П. 8330
Зейналов Б. К. 7212
Зеленская М. Г. 7961
Зеленская Н. С. 7400
Зеликман С. Г. 10164
Зильберман Е. Н. 7874
Зимкина Т. М. 7080
Зицерман М. Я. 9609, 9610
Зотов Ю. А. 7769
Зоценко Л. Н. 9098
Зубарев А. Д. 9931
Зубков И. 8773

И

Ивагути Е. 9243 П
Ивадзу Т. 8951 П
Ивакура 8163
Ивамото 8581
Ивамото 10054
Иванищева В. Г. 9392
Иванкин П. Ф. 7443
Иванов В. И. 10208
Иванов И. Г. 8592
Иванов К. И. 9327
Иванов О. С. 8334
Иванов С. Н. 7104
Иванов Ю. М. 10188
Иванова А. А. 7839
Иванцов Л. М. 7742
Игэта 8133
Идзуми 8155
Идзумитани 8750
Извеков И. В. 7429
Изгарышев Н. А. 7316
Измайлов Н. А. 7173, 7174
Измайлова В. Н. 7146
Инёси 7530
Икэда 7735
Икэда 8177
Икэда Х. 8938 П
Икэнага 9211
Икэтани Т. 8548 П
Илиев П. 8240
Илинов П. П. 7938
Ильин В. А. 8343
Ильина В. Н. 9617
Имадзу 7497
Имаи 8177
Имаи 9221
Имаи 9906
Имамура 9221
Имото 9966
Имото 9789
Имото 10192
Имото 10207
Имшенник К. П. 8394
Иноземцев И. Д. 9297
Иноуэ 8148
Иорданский А. Н. 9170
Иоффе А. Ф. 7061
Иоффе Б. В. 7678
Иошпа Ю. Е. 9523
Ирпэ 10190
Исибаси 7531
Исида 10190
Исидатэ М. 7790 П
Исидзака 6927
Исидзака 8143
Исидзука 8138
Исидзука 8163
Исии Й. 8907 П
Исино 7317
Исихара Д. 8546 П
Исмаилов М. 9448 Д
Исоя Е. 9015 П
Иссики 9939
Итакура 8854
Итикава 7956
Итикава 8156
Ито 7304
Ихельзон С. М. 10031
Ишкова Е. В. 7466

Й

Йокотэ 7986
Йонас Я. 9037 П
Йонэтани 8118
Йосида 8137, 8138
Йосида 9211
Йосида 10054
Йоси 8780
Йосики 8797
Йосимура 7281
Йосимура 8087
Йосиока 9970

К

Кабаиванов В. 8875
Кабураги Й. 8914 П
Кавабата Т. 8622 П
Кавада 8844
Кавадзоэ 8285
Кавамото 7499
Каванэ 8671
Кавасаки 9930
Кавицкая Ф. А. 8337
Каган Р. И. 8838
Каган Ю. С. 8528
Кадек В. М. 7303
Кадзивара М. 8747 П
Кадмер Е. Х. 9317
Кадоваки 7898
Кадота С. 10118 П
Кадыров Я. К. 9003
Каёйдзи 8829
Казанский Б. А. 7207, 7873
Казанський М. Ф. 8291
Казумов Н. Б. 9566
Кайнарский И. С. 8717
Какабадзе В. М. 8591
Какабадзе Н. А. 8684
Калиначенко В. Р. 7097
Калинийчук Е. М. 8629
Калинин П. В. 7449
Калинов Ж. 9271
Камада 7615, 7616
Камимура С. 8890 П
Камино Т. 8766 П
Камио С. 9017 П
Камито 9087
Камкин В. Д. 8666
Камэя Т. 8947 П
Канамару 10197
Канда 8780
Кано 9521
Кан Хо-ын 7122, 7123
Канэко 8151
Канэко 10167
Караваев Б. И. 7931
Карапетьянц М. Х. 7181
Карапетян К. С. 884
Карапетян Ш. А. 887
Карасава Т. 8742 П
Карлицкий Ш. М. 1003
Карпов А. В. 7626
Карпов А. К. 9252
Касаи 8793
Касаткин А. Г. 8308
Касивада 7536
Касуя 7078
Катаяма 9968
Като 6915
Като 6994
Като 8017
Като Т. 8673 П
Като Ю. 10118 П
Каулина М. М. 93
Кауфман А. С. 92
Кацураи 9936
Качан А. А. 7285
Качурин О. И. 792
Каэрияма Р. 8550 П
Квяткевич И. К. 1012
Кепуладзе И. Н. 745
Кизель В. А. 7090
Киёми К. 8636 П
Кикути 7507
Кикути 7735
Кикути Е. 8890 П
Ким Н. 7936
Кимата 9736
Кимура 8817
Кингсбери Р. М. 1004
Киносита Х. 8550 П
Кинугава Д. 8942 П
Киргинцев П. Н. 75
Кириллов А. И. 707
Кирисака 8287
Кирияма 7079
Кирьяков Г. З. 864
Китайгородский А. И. 6981
Китамура 7116

Китасима М. 8914 П
Китахара 7351
Кишко С. М. 7633
Клемин Н. Г. 10112 Д
Климова Н. Б. 9253
Климов И. Я. 10012
Клюев В. Н. 7920
Клюкина Н. Г. 7248
Кобаяси 10063
Кобулашвили Ш. 6832
Ковалев В. А. 9350
Ковалев И. Ф. 6925
Ковалева Т. В. 7386
Ковальская М. П. 7386
Когановский А. М. 8629
Кодаима 8027
Козель Л. З. 7596
Козинский Н. 8785
Козырев Б. М. 6854
Козырь И. В. 6845
Козьмина Н. П. 9617
Козьминых О. К. 8070Д
Кондзуми 7177
Коночашвили 6853
Колесов С. Н. 9414
Колобов Е. М. 8781
Коломойцев Ф. И. 10178
Колотыркин Я. М. 7309
Комарова Г. В. 7462
Комарова Ф. П. 10042 К
Комаровский А. А. 8222
Комарь Н. П. 7408
Комацу М. 8742 П
Комацубара К. 8619 П
Комендантов М. И. 7872
Комори 9419
Кондратьева И. А. 7462
Кондрахина Е. Г. 7647
Конкин А. А. 8076
Коншин М. Е. 7981
Конькова Л. С. 7257
Копанцев М. М. 9991
Копылев Б. А. 8592
Копьев А. А. 10133
Коренев Н. И. 9804
Коренман И. М. 7538
Коржев А. А. 7493
Корниенко В. П. 7237
Корнилов Б. П. 7250
Корнилов И. И. 7155
Корнилова Е. Н. 9296
Корниц А. И. 8530
Королев А. В. 7426
Королев Г. В. 7184
Кортунов А. К. 6823
Корчмарек И. А. 8645
Коршак В. В. 7839
Космач А. М. 10013
Косова Л. В. 8527
Кост А. Н. 6918
Кострова Е. И. 9680
Косуга Т. 9015 П
Котлик Б. К. 9214
Коцука 10054
Кошкин В. Г. 8830
Красиков П. Н. 7148
Красильникова Г. К. 7876
Красильщиков А. И. 7314, 7315, 7439
Краснов С. 10144
Красовицкий Б. М. 8958
Красухин М. Н. 10141
Крашенникова М. В. 8021
Крейн С. Э. 9324
Кремер В. А. 7782
Кремнев Л. Я. 8241
Кривуца В. Ф. 8302
Кричевская Е. Л. 8579
Кроль Ю. 10145
Кружалов Б. Д. 8881
Крыжановская И. А. 8729
Крылова М. И. 9120
Крюков П. А. 7623
Крюков С. И. 7835
Кубота 7956
Кубота 8169
Кува 7197
Кувата Ц. 8685 П
Куда 8565
Кудрявцев Н. А. 7461
Кузина М. Г. 7385
Кузнецов К. Ф. 7447
Кузнецов Н. М. 6827
Кузнецов С. И. 7290, 8602
Кузнецова А. И. 9348
Кузьмин С. В. 7768
Кук Г. А. 8226
Куколев Г. В. 8729
Кулак А. И. 7644
Кулакова Р. В. 9322
Кулёв Л. П. 7994—7996
Кулиев А. М. 9331
Кульберг Л. М. 10137
Кульский Л. А. 8629
Кумада М. 8911 П
Кумата 8032
Кумата М. 8912 П
Кунашкевич В. 8702
Купер А. И. 8449
Куплетская Н. Б. 6918
Куранари М. 9026 П
Куришко А. М. 7838
Куриягава М. 8911 П, 8912 П
Курода М. 8675 П
Курокава 9211
Курокава Н. 9241 П
Куршакова Р. Д. 7120
Кусаков М. М. 9251
Кусано 8158
Куценко А. И. 7846
Кучеренко М. Т. 7465, 7466, 7468

Л

Лавелл В. 9312
Лавриненко К. К. 8519
Лавров С. П. 8025
Лазарев Е. 9728
Лазаров С. 9941
Ланда В. А. 8397
Лапшина З. Я. 9297
Ласунова О. Е. 8506
Лауфер В. М. 8596
Лебедева Г. Н. 8234
Левашова Е. П. 10123
Левенко П. И. 10124
Левин П. А. 7991
Левина Р. Я. 7882
Ледовских С. 6836
Лейбуш А. Г. 7249, 7250
Лейках В. С. 7212
Лейкин Я. И. 9619
Лепилкин А. 6843
Лепинь Л. К. 7303
Либ Г. 8050 К
Лившиц А. К. 9447
Лин Юнь-сяо 7480
Лион М. Г. 10042 К
Липатов Н. 9699
Липовский А. А. 7385
Липштейн Р. А. 9324
Литвин О. Б. 8874
Лихтенштейн Г. И. 7201
Ли Шань-фу 7698
Логинов Г. М. 7123
Локшин Я. Ю. 9753
Лукина М. Ю. 7873
Лукошкина Л. А. 8863 К
Лунева В. С. 9349, 9350
Лурье М. Ю. 7882
Лу Сяо-цы 7978
Лу Юн-цюань 7781
Лысенко А. И. 9620
Лысина Г. Г. 8520
Львов В. М. 8506
Любомилов В. И. 7846
Лю Чжи-гуан 7480
Лю Чжэнь-гу 7978
Лю Ю-чэн 7791
Ляликов Ю. С. 7613

М

Ма Жун-чжи 7479
Мазур А. А. 7509
Макарычев А. Р. 8716
Макарьин А. 9718
Маккавеев А. А. 7491
Маклаков Н. Ф. 8580
Максимов П. 6833
Малин К. М. 8575
Малиновский М. С. 7919
Малькова Е. П. 10136
Мальский А. 6837
Мальцев В. А. 7221
Мамбиш И. Е. 9615
Мамон Л. И. 9213
Манвелян М. Г. 8678
Манолова П. 9935, 9941
Маравина М. Н. 9582
Мардалейшвили Р. Е. 7186
Мардер М. В. 9391
Маркачева Т. М. 9234
Маркман А. Л. 7731, 9414
Мартюхина И. П. 7607
Маршакова И. К. 8360
Масленников Б. М. 8337
Масленников И. М. 8259
Маслов П. Г. 7222
Масуи 7287—7288, 7718, 7790 П
Матвеева А. Д. 6979
Матерова Е. А. 7248
Матида 10190
Матковский К. И. 7824
Матковский О. И. 7503 Д
Матусевич А. Н. 8309 К
Матюхина Л. Г. 8103
Маузер Х. 9317
Махонько К. П. 8230
Махорин К. Е. 8629
Мацуда 8565
Мацукава 8141
Мацукава 8154
Мацукава Т. 8951 П
Мацумото 7720
Мацуока 7735
Мацуока 8142
Мацуока 8171
Мацуура 7289
Мацуура 8169
Мачтина К. А. 7835
Машковцев М. Ф. 9742
Маэда 8157
Маэдзоно 8117
Мееров Я. С. 9431
Мейкляр П. В. 6812
Меламед С. И. 8467
Мелека Н. Д. 7614
Мелентьев Б. Н. 7643
Мельник Б. Д. 8205
Мельцер И. А. 9512
Мельцер Л. 6837
Месропян Э. Г. 7857
Метелкин А. И. 10125
Метцель Н. Г. 7833
Мива 7832
Мигаль П. К. 7179, 7180
Мидзогути 8004
Мидзуватари 7038
Мидорикава 8669
Мики 8732
Микина А. Ф. 7556
Микулич Я. В. 9732
Микумо 8158
Миллер А. 10042
Миллер В. Б. 7201
Мильшенко Р. С. 8725
Мильштейн И. М. 8029
Минскер К. С. 8264
Мираками 8172
Миролюбова М. Н. 9669
Митрофанов П. И. 9092
Митряева Н. М. 7443
Митяев А. М. 7173
Михайлов А. Н. 10121, 10141
Михайлов Б. М. 8019
Михайлов Н. В. 10164
Михайлова Г. В. 7645
Мицкевич З. А. 8608
Мицухаси 7831
Мищенко К. П. 7280
Миядзава 8784
Миямото 7177
Миджоян А. Л. 7910
Миджоян Е. Л. 9578
Мовсесян Г. П. 9576
Мовшович Г. М. 9756
Моисеев А. А. 9802
Моисеенко А. И. 7951
Молчадский М. Т. 9482
Монастырева И. Н. 7691
Монастырская М. С. 10150
Морачевский М. 8785
Мори 8080
Мори 9521
Мори 9960
Мори 10192
Морикава 9225
Моримото 8171
Моримото 10054
Морита 8097
Морита С. 10117 П
Мория 6958
Морозова И. М. 7433
Морозова М. П. 7122, 7124
Мосс Л. А. 10042 К
Мотоки 8150
Моу Жунь-шен 7480
Мощанский Н. А. 8827
Мукаи 7260
Мукаэваки 7649
Мукояма 9961
Мун А. И. 7170
Мунаката 9962
Мурата 7853
Мурашкевич Т. В. 9388
Мураяма 9211
Муся С. 7789 П
Мыльников В. П. 10012
Мыш И. А. 7971
Мякиша А. Ф. 9732

Н

Нава 8171
Нагадзава Ф. 8903 П
Нагаи 7531
Нагаи С. 8865 П
Нагорный А. И. 8700
Нагасима 8812
Нагаяма 8829
Назаров И. Н. 7878
Назарьева Е. В. 10009
Найто 8087
Найто С. 10117 П
Найто Т. 8673 П
Накамори 8171
Накамото 7050
Накамура 9169
Накамура Г. 9871 П
Накамура Ц. 8868 П
Накао С. 8894 П
Накахара 8017
Накацука 8194
Накаяма 8151
Наков Л. 10078
Наместников А. Ф. 9658
Нариндзян А. Е. 7622
Нарышкина Т. И. 9297
Науменко П. В. 9400
Наумов А. И. 7251
Наумов В. А. 6900
Нахапетян Л. А. 7873
Ная 7956
Ная 8169
Наятани 7763
Небылова Е. М. 7211
Нейланд О. Я. 7879
Нейман М. Б. 7201
Неймарк И. Е. 7244
Некрасов К. Д. 8741 К
Нелькенбаум Я. И. 9339

Неманихин В. Н. 10013
Немец С. М. 9674
Непорент Б. С. 7741
Нерпин С. 7354
Нефедов Д. Д. 9086
Нешин Б. Н. 8469
Нива Т. 8890 П
Нигманходжаева М. С. 10189
Нидерхорн И. 8670
Никандрова В. Н. 9562
Никитин В. А. 7741
Никитина Т. С. 7268
Никифорова Н. В. 7256, 7258
Николаев Б. А. 9630
Николаев Л. А. 7200
Николов П. 10079
Никольская А. В. 7118
Ними 8805
Ниси 8631
Ниси 8812
Нисигаки С. 8546 П
Нисида С. 9029 П
Нисидзаки 8143
Нисикава 8097
Нисия 7615
Нифонтова С. С. 9251
Новиков В. В. 9387
Новиков С. С. 9297
Новикова Е. Н. 7673
Новикова Е. С. 7904
Ногути Т. 9015 П
Номура 8010
Номура 9221
Нономура 9574
Нудельман С. Л. 7751
Нудэ Л. А. 7556
Нумеров Б. Н. 10035
Нюмура 7783

О

Обаяси 8959, 10115 П
Оболенцев Р. Д. 9250
Овеченко Н. Г. 8336
Оганесьян А. Б. 7971
Одака 8150
Одо 8156
Ока 8631
Окабэ М. 8675
Окава 7986
Окада 7763
Окада 7777
Окада 7842
Окада 8631
Окада 8668
Окада 8671
Оки 6896
Оки 6897
Окамото 7898
Окамура 9964
Оканиси 8117
Окума 7735
Окуно 7735
Окэда Х. 9015 П
Олейник Б. Н. 7764
Ониси 7852
Ониси К. 8890 П
Оно 7106
Опекунов А. А. 7201
Орадовская А. Е. 7452
Орешков Н. А. 10138
Орлинский И. С. 9538
Орловский П. 9946
Оруджева И. М. 9331
Осина Р. П. 9218
Осипов Л. А. 8811
Остриков М. С. 8470
Осуми 7630
Осэ С. 9017 П
Ота 8017
Отвагина М. И. 8575
Отопков П. П. 7118
Охара 9574

П

Павлова С. Н. 9274
Павлонский А. М. 9518
Павлушенко И. С. 8245
Пайкин Д. М. 9094
Пакшвер А. Б. 10186
Палагин Г. С. 8740 К
Паламарчук М. М. 6826
Палкин А. П. 7164
Палладін О. В. 6817
Панов Г. И. 7588
Пансевич-Коляда В. И. 7914
Пан Си-тао 9277
Панферова Н. Г. 7981
Пань Ци-ин 9083
Папушин Л. Л. 9203
Парамонов В. Г. 10133
Парийский Г. Б. 7186
Парини В. П. 10133
Парменов К. Я. 6845
Парфенов В. А. 8006
Пасвик М. А. 7591
Паско Т. А. 10042 К
Первеев Ф. Я. 7962
Перельман А. И. 7428
Перепелица А. Л. 9217
Переплетчиков Е. Г. 8231
Перцовский Е. С. 9615
Перцовский М. Л. 8666
Перчик В. Н. 7919
Петренко Л. П. 7867
Петрикова М. Н. 7553
Петров А. Д. 7837
Петров Д. А. 7156, 7358
Петров Е. М. 9424
Петров К. А. 7866
Петров П. С. 7309
Петров С. М. 7400
Петрова Л. Н. 7673
Петропавловский Е. И. 6839
Петросян Ц. Л. 9580, 9581
Петюнин П. А. 7981
Пешкова В. М. 7532, 7600
Писковитина Г. А. 7817
Питерских Г. П. 8286
Пичугин Л. А. 8877
Плоткин Е. Р. 8264
Плохов Н. Д. 9223
Плюшкин С. А. 8238
Плявинь И. К. 7055
Погорелко Н. 8845
Подбельский Г. Н. 9200
Подъяпольская О. П. 9610
Позин М. Е. 8592
Покровский Л. И. 10186
Полетаев А. С. 8831
Политов Н. Г. 7051
Полторак В. А. 7186
Поляков Н. Н. 10072
Полянский В. Н. 7535
Пономарев А. И. 7643
Пономарев Г. В. 9287
Пономаренко В. А. 6979
Попов А. Н. 7661
Попов Й. 9306
Попов Н. А. 8808
Попова А. С. 9235
Порфирьева Н. Н. 7039
Порядкова К. А. 9720
Посохов Е. В. 7487
Потемкин А. Я. 7156
Починок В. Я. 7864
Преображенская М. Н. 7964
Прилуцкий Д. 6834
Простяков В. П. 7764
Протас Л. Е. 8823
Прохорчук Т. 8091
Птицын О. Б. 10160
Пустовалов Л. В. 7451
Пучков Н. Г. 9319 К
Пышков С. И. 9319 К

Р

Рабинович И. Б. 7093
Радциг В. А. 8458
Разумная Е. Г. 7450
Райчев В. 8849
Раковски К. 9941
Ракшенская И. В. 9005
Рапапорт Л. И. 9005
Растренко А. И. 7244
Ратнер А. П. 7591
Рахмилевич Р. Э. 8265
Рашковская Н. Б. 8288
Ребиндер П. А. 7146
Резников В. Д. 9319 К
Резников В. М. 6923
Резухина Т. Н. 7119
Рейхерт И. С. 10042 К
Ренгартен Н. В. 7455
Реутова Н. С. 7475
Рикимару 7343
Рогацкин Б. С. 8447
Рожков А. М. 7995
Рожков И. В. 9296
Рожкова Е. В. 7502 К
Рожкова М. И. 7207
Розенфельд И. А. 8360, 8361
Розенштейн Я. И. 9519
Романков П. Г. 8238, 8245, 8288
Рудин В. Я. 7171
Рудина З. Б. 8684
Руднев Н. А. 7509
Румш М. А. 7080
Румянцев О. В. 8583
Русанов М. П. 7456
Русин А. Д. 7221
Рустамов С. М. 7093
Русько Ю. О. 7476
Рыбаков Г. Л. 10072
Рыбалко Е. Ф. 7782
Рюм 7777
Рябинин А. А. 8103
Рябов А. В. 7776

С

Саблина З. А. 9347
Савада К. 10115 П
Саваи 8705
Саваи 8939
Саваи М. 8903 П
Савельев А. И. 10139
Савкевич И. А. 8725
Савушкина Г. М. 7184
Савченко М. І. 7471
Садзи 8844
Саё 7718
Сазонов П. В. 9095
Сайки 9417
Сайто 8163
Сакаба 9968
Сакаи 7832
Сакамото 9168
Сакварелидзе П В. 6841
Сакимото 10142
Сакураути 9784
Салей Л. А. 7321
Саляев В. Н. 9116
Самарина И. А. 9630
Самвелян А. М. 9569, 9576
Самойлов О. Я. 7486
Самохин Н. И. 9315
Самсонова А. Н. 9658
Сандомирский Д. М. 9928
Саотомэ 8581
Саотомэ 10192
Сапонжьян С. О. 9567
Сапотницкий С. А. 9992, 10011
Саркисова М. Г. 8684
Сасаки 7310, 7311
Сасаки 8153
Сасаки 8643
Сасаки 8793
Сато 7616
Сато 7630
Сато 7735
Сато 7735
Сато 8087
Сато 8644
Сато 9072
Сато К. 8621 П
Сато К. 8941 П
Саунов А. А. 7428
Сафонова В. А. 9910
Сафонова Г. С. 7937
Сафьянов В. М. 9086
Саэки 9209
Саядян А. Г. 8678
Севастьянов Н. В. 10070
Северин С. Е. 6816
Сегалова Е. Е. 7146
Селюк И. А. 6825
Семенова Н. К. 9122, 9123
Сендерова В. М. 7641
Сергеев М. 8771
Сергеев П. Г. 8881
Сергеева З. И. 7678
Сергиевская С. И. 7937
Серебренникова О. В. 8602
Серебряков М. З. 922
Серебряный С. Б. 799
Серов А. В. 9319 К, 9320
Серова Т. А. 8958
Сибата 8133
Сибата Н. 8323 П
Сиволап И. 9761 К
Сигида Н. П. 7161
Сида 7243
Сидельковская Ф. П. 7961
Сидяков П. В. 8519
Сизов М. В. 9541
Сильман А. И. 9541
Симадзаки С. 9239 П
Симанов Ю. П. 7119
Симаока 8117
Симаути 6895
Симидзу 7078
Симидзу 7648
Симмондс Ф. А. 10042 К
Симомура К. 9858 П
Симура 6913
Синси 10054
Сирота В. С. 9881
Сиротенко А. А. 974
Сиротина И. А. 7502
Сисидо К. 8942 П
Скварц У. Н. 10042 К
Скобло А. И. 9274
Скопинцев Б. А. 762
Скрипова Л. Л. 799
Славина Б. Л. 962
Слесаревич В. В. 872
Словохотова Т. А. 788
Смирнов Б. М. 9130 К
Смирнов-Замков И. В. 7817
Снегова А. Д. 6979
Соболев Г. А. 6900
Собуэ 6948
Соколов Б. Н. 939
Соколов Д. С. 7486
Соколова А. А. 1000
Соколова Е. Б. 783
Соколовская Ф. М. 9949
Сокольский Г. А. 786
Соловьева И. А. 802
Солодушенков С. Н. 7920
Сонгина О. А. 7647
Соно 7898
Сосоги 9736
Сотников В. С. 75
Спиридонов В. П. 69
Спрысков А. А. 79
Сребров Б. 10053, 100
Ставровская В. И. 79
Старков С. П. 7933
Старик И. Е. 7591
Староскольский А. 10070
Старчевский В. С. 71
Стасевич Н. Н. 87
Стасовская К. А. 88
Степанов А. Ф. 70
Степанов И. А. 68
Стернина М. Г. 101

Стеханов А. И. 7056
Столяров Н. И. 8872
Страшнова И. А. 7888
Стрельцов В. В. 8222
Стрит Дж.К. 9310
Стулов Н. Н. 6810
Ступишин Ю. В. 9323
Стырикович М. А. 7167
Стефнин Ф. С. 9886
Субботин А. П. 9297
Суворов Б. В. 7691
Сугавара 8854
Сугавара С. 8914 П
Сугата 8837
Сугахара Ю. 8685 П
Сугивара 8177
Сугимото 8694
Сугияма 7310, 7311
Сугияма 7360
Судзуки 7986
Судзуки 8660
Судзумура 9210
Сукманская Г. В. 7168
Сумароков В. П. 9386
Сумин Н. Г. 7440
Сумм Н. 8091
Сун Ли-гун 8586
Сун Хун-цзян 7954
Сунь Хань-цзе 9077
Сунь Чан-шэн 7954
Суренкова Л. Н. 7962
Сучкова А. А. 9251
Сэки 8143
Сэкино С. 8910 П
Сэно 8154
Сэто 9168
Сюньи Г. К. 8855
Сян Пэй-ин 7780

Т

Табата 6948
Табунщиков Н. П. 8220
Тада 7220
Тада 8844
Тадзава 8784
Такаги 8172
Такамацу Х. 9017 П
Такатори Е. 8939 П
Такатори К. 8952 П
Такахаси 8153
Такахаси 8754
Такахаси 9592
Такаянаги 10190
Такуми Й. 8867 П
Такэбэ Т. 8674 П
Такэгава 9961
Такэда 8117
Такэда А. 8683
Такэи 8694
Такэмото 7886
Такэмото 8118
Такэмото 8172
Такэмото Ц. 9858 П
Такэути И. 9876 П
Тамура 7317
Тамура 9783
Танабэ 10054
Танака 7735
Танака 7853
Танака 8140
Танака 8177
Танака 8597
Танака 8692
Танака 8793
Танака М. 8941 П
Танака 9960
Тананаев И. В. 7511
Танатар-Бараш З. И. 7468
Тан Жуй-линь 9077
Танигути 8651
Танисаки Т. 9020 П
Тан Тэн-хань 7781
Тараканов О. Г. 7776
Таранова Е. Т. 8500
Тарасов А. И. 8334
Таруми 8027
Тарутин П. П. 9610
Татевосян Г. Т. 7910
Татевский В. М. 7221, 7744
Тей 8172
Темкин М. И. 7253
Терентьев А. П. 7890, 7891, 7964
Тешима 7287
Типцова В. Г. 7532
Тихонов В. А. 8776, 8809
Тихонова Л. А. 8719
Тищенко Д. 8091
Тода 7615
Тода 9226
Тодес О. 7355
Тодес О. М. 8216
Токарский З. 8728
Токуда 8668
Томашов Н. Д. 8359
Томилина Т. М. 7471
Томода 8088
Топалов К. 10078
Топчиев А. В. 7196, 7263, 9251
Торпан Б. К. 9236
Тояма 7770
Трапезников В. А. 7643
Троицкий К. В. 7539
Турова-Поляк М. Б. 7257
Туровцева З. М. 7645
Турьян Я. И. 7320
Тэрада 7895
Тэраи 8750
Тэраи 10167
Тэрасаки 10197
Тэруи А. 9241 П
Тэсима Т. 8894 П
Тюлин В. И. 7744
Тюльпанов Р. С. 9384
Тябин Н. В. 7349

У

Угольникова Г. А. 7907
Уилер Р. У. 9310
Уитерс 9301
Умея 8705
Уота Х. 9020 П
Усачева К. В. 8009
Усманов Х. У. 10189
Усов Ю. Н. 7833
У Чжэнь-чжун 9083
Уэда 8631
Уэллс С. Д. 10042 К
Уэмура 9210
Уэно 8171
Уэхара 7360
Уэянаги 8171

Ф

Фабрикант Т. Л. 10012
Фаерштейн Ю. М. 9217
Файнгольд С. Г. 9203, 9235
Фальковский В. Б. 7259
Фань Чжун-синь 7934
Фарберов М. И. 7835, 7887
Федоров Ф. И. 7082
Федотьев Н. П. 7300
Федюкин Д. Л. 10187
Федяев Б. П. 9086
Фелас М. В. 10042 К
Фельдштейн М. 9946
Фертман Г. И. 6829
Филимонов В. П. 10127
Флис И. Е. 7280
Флоринский О. Н. 7259
Фрайман И. А. 9652
Франке А. К. 7174
Фрейдлин Л. Х. 7256, 7258
Фремель В. Б. 6830
Френкель И. М. 8832
Френкель П. Я. 10141
Фридман Г. Б. 7373
Фридман С. Е. 6825
Фридштейн И. Л. 8874
Фудзии К. 8621 П
Фудзии Р. 9858 П
Фудзикава 9751
Фудзимори 8167
Фудзимото 9964
Фудзита 7771
Фудзита 8087
Фудзита 8133
Фудзита 8166
Фудзита 9041 П
Фукамаути 7530
Фукумори Я. 8865 П
Фукусима Т. 8551 П
Фурукава 7852
Фуруя 9168
Футиками Т. 8551 П
Фуэки 7243

Х

Хага Т. 8903 П
Хагивара 7508
Хагивара 8097
Хайбуллин И. Х. 7167
Халитов Р. Ш. 7645
Хамамото 8117
Хамамура 8750
Хамудханова Ш. З. 7302
Хани Х. 8910 П
Хантер М. Д. 9857 П
Харада 7497
Харада 8780
Харитонов Н. Ф. 9572
Харламов 7601
Харрисон У. Д. 10042 К
Хасино 8671
Хата 7260
Хатано Т. 8636 П
Хаттори 9522
Хаяси 7848
Хаяси М. 9862 П
Хибино 9211
Хигаси 8292
Хигути К. 9243 П
Хикита Н. 8765 П
Хирадзава 7735
Хирано 8139
Хирано 8819
Хираока 9421
Хирата 10063
Хирота 7197
Хисано 8161
Хисинума 8694
Хитоса 9751
Хлопин Н. Я. 7550
Хмарский Н. З. 7468
Хмура М. И. 7691
Хоконов Х. Б. 7112
Холодов В. Н. 7462
Хонда 7774
Хорлина И. М. 7257
Хосака Й. 8919 П
Хохлов Ю. И. 10127
Хохлова З. 10145
Хохолькова Л. А. 8700
Христианов В. К. 7588
Ху Бин-фан 8034
Худавердян В. М. 8834
Хшановский Ф. А. 9510
Хэтч Р. С. 10042 К

Ц

Цай Янь-фу 9082
Цао Цзинь-хун 7781
Цветков Л. А. 6844
Цзэн Фань-цзе 9088
Цигуро Г. М. 7196, 7263
Ци Дэ-яо 7547
Цудзуки 8080
Цукахара Е. 9876 П
Цунэиси 9940
Цуруги 9945
Цурута 7852
Цутида 6913
Цысковский В. К. 7211
Цюй Дэ-хао 7978
Цянь Вань-ин 4547

Ч

Чайковский В. 6837
Чайковский С. 10137
Чайченко В. И. 9199
Чалов Н. В. 9385
Чачанидзе И. П. 8599
Чекунов А. А. 7355
Чен Н. Г. 8468
Чередниченко В. М. 7253
Черкашин М. И. 7834
Черковский О. 8822
Черингин Н. Ф. 9735
Чернов Н. 10122
Чернова А. А. 7588
Чернова О. Т. 9389
Черняев И. И. 7397, 7398
Чертов В. М. 8629
Чжан Цзя-инь 9076
Чжэн Цзэ-минь 9230
Чжан Ци-кай 7954, 7978
Чжан Ю-чан 7780
Чжао Юе-гэн 9076, 9096
Чжу Тун 8600
Чибисов К. В. 6813
Чивилихина М. П. 8076
Чижевская И. И. 7914
Чиников Д. М. 7137
Чолаков Й. 8201
Чорний В. Г. 7003
Чуклин С. 6837
Чхенкели А. З. 7127
Чэнь Цзюнь-цзэ 7954

Ш

Шаврова Е. Б. 8717
Шапиро И. Д. 9094
Шаповаленко С. Г. 6844
Шапошникова О. В. 9262
Шарков В. И. 9390
Шарова А. С. 7483
Шатенштейн А. И. 7097, 7636
Шатхан А. С. 9761 К
Шафрановский И. И. 6810
Швачкин Ю. П. 8000
Шевера В. С. 7633
Шевлягин В. Н. 9208
Шенигер В. 8050 К
Шестакова И. С. 10125, 10132
Шеянова Ф. Р. 7538
Шилов Е. А. 7824
Шифрин С. М. 8478
Шишко А. М. 9388
Шмидт Л. Г. 9529
Шнеерова Р. Н. 9348
Шнейдер В. Е. 8863 К
Шор Г. И. 9348
Шостаковский М. В. 7876, 7961, 8025
Шпильрайн Э. Э. 8217
Шпынова Л. Г. 8776, 8809
Шрейдер А. В. 8372
Шталь В. В. 8701
Штерн Е. Н. 9324
Штритер В. А. 8519
Шувалов И. М. 8872
Шувалов Л. А. 7084
Шугаев Б. Б. 9117
Шуйкин Н. И. 7834
Шулико Л. Ф. 8704
Шумяцкий Б. Я. 8217
Шур А. М. 7951
Шушерина Н. П. 7882

Щ

Щеглова Ц. Н. 7211
Щукарев С. А. 7122
Щукина Н. Г. 10132

Э

Эгути 8819
Эйтель В. 8738 К

Эльснер К. 8728
Эмануэль Н. М. 7210
Энглин Б. А. 9297
Эномото 8565
Эпштейн Д. А. 6844
Эренбург Г. С. 8519

Ю

Юань Цзюнь-шэнь 8034
Юй Тянь-жэнь 7480
Юй Чжи-чэн 10028
Юки 8160
Юркевич А. М. 7891
Юрьев Ю. К. 8029
Юса 8227

Я

Ябко Я. М. 10133
Ябута Т. 8938 П, 9029 П
Явнель А. А. 7421
Яги 8142
Яги 9751
Якименко Л. М. 7097
Яковлев П. Я. 7601
Яковлева Е. А. 7097
Яковлева Т. И. 8724
Якунин А. Я. 10178
Ямагути 8959
Ямада 8004
Ямада 8161
Ямада 8276
Ямада 9041 П
Ямадзаки 7648
Ямадзаки 8844
Ямакава 8812
Ямакава Т. 9243 П
Ямамото 7081
Ямамото 7842
Ямамото К. 8941 П
Ямамото С. 8551 П
Яманака 7763
Ямасита 7770
Ямасита О. 8907 П
Ямаути 8819
Ян Цин-шэн 7878
Янчевский В. Я. 7768
Ян Чжэн-син 9082
Ярецная Ф. Д. 9001
Яровенко В. Л. 6836
Ярым-Агаев Н. Л. 7171
Ясиро Ю. 7788 П
Ясников А. А. 7824
Ясуда 9751
Ясумора 7243
Яшунская Ф. И. 9321

A

Abaffy F. 7725
Abbott B. Z. 8343
Abdine H. 9004
Abe Y. 8096
Abel G. 9818 П
Abeledo C. A. 6848
Acaster C. A. 9887
Acker D. S. 8904 П
Adam M. 9727
Adámek M. 7858
Adams R. C. 8378
Adams R. N. 7322
Adams W. J. 8111
Addison H. 8247
Aditya S. 7269
Aggarwal J. S. 7897, 8193
Aghoramurthy K. 8126
Agrawal D. P. 9204
Agronomov A. E. 7257
Aguiar A. J. 8998
Ahlers N. H. E. 9430
Ahmad I. 8573
Ahluwalia V. K. 8191, 8192
Akimoto Y. 6888
Akiya S. 8088
Aksnes G. 7391
Albert A. 8168
Albert W. 9040 П
Albrecht 8807
Albrecht W. M. 7240
Albright L. F. 9425
Alder K. 7883
Aldrich J. C. 7716
Alessandrini M. E. 9412
Alexander C. A. 7133
Alford D. O. 8037
Alfredsson P. O. 8251
Alfthan G. 9983
Alimarin I. P. 7553
Allan D. M. 8427
Alle T. 10152 П
Allen C. F. H. 9826 П
Allen E. 7743, 10108
Allen H. 8513
Allen H. H. 10176
Allen P. W. 9938
Allen T. L. 7131
Allen W. C. 8712
Allinger N. L. 7797
Alliot R. 9621
Allsopp H. J. 7578
Altma D. 7236
Alvsaker E. 7481
Aly O. M. 7944
Amdur I. 7085
Ames B. F. 8398
Ames W. M. 10146
Amiard G. 8112
Amormino V. 9605
Amphlett C. B. 8499
Amrein E. 8699
Amy L. 8432
Anand N. 7926, 7927, 7929
Anandeswara S. C. 8482
Anders H. 8390
Andersen H. 8368
Anderson B. R. 9125
Anderson H. W. 9367 П
Anderson K. 8260
Anderson L. 8075
Andersson B. 7650
Andersson G. 9475
Andrade J. L. 7679
Andreitschewa M. 9740
Andrew K. F. 7238, 7239
Andrillat H. 7415
Angelescu E. 7670
Angell H. W. 9399
Anno T. 6885
Annus S. 10000
Anteunis M. 7792
Antongiovanni E. 9090
Anyas-Weisz L. 9502
Appleton E. V. 8572 П
Archer R. 9746
Archer W. L. 7968
Arcus C. L. 7815
Arend A. G. 8250
Arène M. 7627
Arient J. 8960
Arlt H. G. 10209
Armstrong B. 10048 П
Armstrong C. 8278
Armstrong W. H. 7664
Arndt F. W. 8542
Arnikar H. J. 7100
Arnold H. 9016 П
Arnold W. 8125
Arsenijević V. C. 7795
Arthur H. R. 8176
Artigas J. 7599
Arundale E. 8637 П
Ask W. 9475
Asmussen R. W. 6972
Aspinall G. O. 8079, 8090
Asselbergs E. A. 9665
Astarita G. 8710
Asthana R. S. 7924
Aström B. 7357
Athavale V. T. 7572
Atmore M. G. 8556
Atre V. K. 7893
Atterling H. 7357
August H. 9364 П
Aumuller W. 9024 П
Avalle N. 9149
Awad W. I. 7944
Awe W. 7730
Awe W. 8996

B

Baba A. 9189
Bachman V. C. 9125
Baddiley J. 9046 П
Bader A. R. 9841 П
Bäder E. 9827 П
Bădica M. 9575
Baenitz W. 9645
Baghurst H. C. 7646
Bagnall H. H. 8997
Bähr S. 6892
Bailey C. L. 9301
Bailey P. S. 7949
Bailoff D. 9740
Bainbridge D. W. 7007
Baird R. 7806
Baker B. M. 9903
Baker W. 7953
Baker W. B. 9160
Baker W. P. 8054 Д
Bakshi V. M. 8987
Balacéanu J. C. 8926 П
Balák F. 7687
Balandin A. A. 7257
Baldassini L. 8348
Baldassini L. 8349, 8350
Ball F. M. 9878
Balla F. 9487
Ballard S. A. 9374 П
Ballhausen C. J. 6972
Balser G. 8972
Bamann F. 7847
Bandel W. 9971
Bandyopadhyay P. 7380
Banerjea S. 8450
Banerjee S. B. 6917
Banfield J. E. 7960
Banholzer K. 7823
Bapat M. G. 7689
Barabas A. 8697
Baranger P. M. 8186
Baranowski B. 7313
Bárány M. 10204
Barany R. 7125
Bărbulescu N. 7670
Bărcănescu V. 7504
Barendregt T. J. 8558
Barkoff E. 7481
Barnes M. M. 9107
Barney E. 7018
Barnum E. R. 9374 П
Barrall E. M. 7977
Barrer R. M. 6926
Barron T. H. K. 7111
Barrow R. F. 6903
Barry G. 8189
Bárta Č. 7077
Bartczak G. 9901
Bartel A. A. 9321
Barth K. 10113 П
Bartholomew R. N. 9367 П
Bartok W. 7353
Barton G. W. 9528
Bartsch A. F. 8484
Barysch G. 8272
Bauer H. F. 8077
Bauer H. J. 8976
Bauer J. 7077
Baunack F. 8289, 8617 П
Bausch H. 9546
Bazavan I. 10094
Bayerl A. 10045 П, 10047 П
Bayle G. G. 7340, 7341
Bayley C. H. 10073
Bayer J. 7724
Beachell H. C. 6935
Bean E. L. 8461
Bearman R. J. 10168
Becher H. J. 6932
Becherer G. 7750
Bechtold C. L. 9440
Beck C. K. 8571 К
Beck R. B. 8040
Becker K. 8386, 10200
Beckham L. J. 8888 П
Beckmann S. 7799
Bedford H. E. 8534
Beest A. C. 9371 П
Behr M. 8858
Beier E. 8446
Beinert H. 6919
Beirne T. 7775
Beitner A. 8129
Bekemeier H. 7692
Bell A. 9454 П
Bell N. R. 8278
Bell R. E. 7004
Bellamy R. G. 8557
Beller W. 9302
Bellet E. 8508
Belitz H. G. 8442 П
Bellobono I. R. 8657
Belyakov A. A. 7706
Bencteux M. 9330
Bender M. L. 7215
Bene E. 7734
Benedict L. P. 8396
Benedito Silva R. 8541
Beneš K. 9194
Benghiat I. 9135 П
Benham A. L. 7138
Bénier G. 8059 Д
Benito-Potous A. 7052
Benjamini E. 9085
Bennett P. A. 9313
Bennett R. E. 7240
Bennewille P. L. 8948 П
Beňo J. 7442
Benoit H. 10159
Beran M. J. 7348
Berberich L. J. 9875 П
Berchet G. 9788
Beretvas H. S. 8906 П
Berg H. 7319
Bergeon R. 6869
Berger V. 9803
Bergman E. 8042
Bergwein K. 9158
Berkowitz J. 7132
Bernabei M. 8181
Bernstein H. J. 6975
Berry R. S. 6886
Berthold R. 10037
Bertolina G. 10086
Bertorelle E. 8657
Besser E. D. 9227
Bessière P. 9334
Betz L. D. & W. H. 8507
Beyer H. 8374
Bhandari R. C. 6851
Bhat S. G. 9411
Bhattacharyya S. K. 7674
Bianchi J. P. 10201
Bičan-Fišter 9010
Bickel A. F. 7900
Biéchy T. 9618
Biefer K. W. 9403
Bierre M. A. 9462 П
Biestek T. 8438
Bigoni G. 9406
Bihn L. C. 7985
Bilisoly J. P. 8639 П
Billington S. R. 83[illegible]
Birch-Jensen A. 9477
Birendra K. 7564
Birss F. W. 7192
Bitskei J. 7521, 7638
Bittmann W. 8443 П

Black H. C. 9551 П
Black R. G. 9808
Blackman M. 6991, 7048
Blah H. S. 8616 П
Blaha J. 9565
Blahož O. 8385
Blaich W. 9464
Blair J. M. D. 7913
Blaizot P. 9044 П
Blanchard J. F. 9689
Blanpin O. 7911
Blatt J. M. 6862
Blau K. 7683
Blaujon F. M. 7679
Blinn R. C. 7697, 9107
Blix F. G. 8190
Bloch A. 9066 П
Block S. 8563
Block-Bolten A. 7150
Bloem J. 7046, 7047
Bloom A. 8944 П
Bloom S. D. 6855
Bloor E. C. 8758
Blum S. L. 8693
Bobbio S. 9187
Bobrański B. 8971
Bobtelsky M. 7529, 7619
Bockman C. D. 7662
Bockris J. O'M. 7305, 7312
Bockstahler T. E. 8896 П
Bodmann O. 7745
Boer J. H. 6978
Bogačevskij B. I. 9999
Boggs J. E. 7195
Bohart G. S. 9678
Bohl R. W. 7291
Bohlmann F. 7818
Böhm M. 7715
Böhm R. 9762
Bohn C. R. 6946
Boies D. B. 8414
Boisdé P. 8057 Д
Boit H. G. 8129
Bojanovic J. 7945
Bolam S. E. 9927
Bollaerts D. 9078
Boller C. 9919 П
Bolt J. A. 9307
Bomar M. 9434
Bonauguri E. 8273
Bond R. D. 9573
Bondarenko N. F. 7354
Bonino B. 6941
Bonino G. B. 6931
Borchardt H. J. 7165
Borchert O. 7523
Bories A. 10010
Borman H. 8324
Bornefeld H. 7162
Bornmann G. 9755
Bornschein G. 8788
Borror A. L. 7681
Borruso D. 10021
Borzani W. 9516, 9570
Bosinelli G. 9219
Böß J. 9157
Botalla G. 9688
Bothroyd H. 8961
Bouman J. 6987
Bourelier C. 7045
Bourgeois J. 9554
Bowen E. J. 6909
Bowers J. B. 9135 П
Bowman R. E. 7133
Bowring R. W. 8296
Box G. F. H. 7773
Brabec J. 10020
Brabec Z. 10020
Bradbury R. B. 7773
Braden C. H. 7054
Bradley W. B. 9632
Bradsher C. K. 7988
Braid M. 8041
Brăileanu C. 8995
Brailsford A. D. 7074
Bramlett C. W. 8495
Branch S. J. 7203
Brandon A. 9268
Brandstätter-Kuhnert M. 7733
Braschi A. 7710
Braude M. B. 7979
Brauer G. 7160
Braun T. 7565
Braunholtz J. T. 8039
Bräuniger H. 8134
Braun-Krasny I. 7847
Brecht E. A. 8993
Breck D. W. 7013
Bredereck H. 8089
Bredereck H. 9827 П
Bregman J. I. 8414
Brehler B. 7749
Breig K. 10116 П
Brenet J. 7299
Brenner A. 8328
Breslow R. 7825
Breton J. 7739
Breukink K. W. 7997
Brewer L. 7159
Březina M. 7621
Briejer C. J. 9075
Briner E. 6940
Brion H. 6878
Brisken W. R. 8221
Bristol J. E. 9817 П
Broadhead G. D. 8049
Brocart J. 8862 К
Brock N. 9016 П
Brockelt G. 7686
Brockes 10075
Brocklehurst B. 6909
Brockmann H. 8195
Brodell F. P. 8328
Brodersen K. 6932
Broggi A. 10086
Brogioni M. 9623
Broida H. P. 7188, 7189
Brooke D. G. 7966
Brooks C. H. 8284
Broome J. 8107
Broser W. 10200
Brotherton T. K. 7916
Brotzen F. R. 6996
Brown B. R. 8107
Brown F. C. 7988
Brown G. B. 8159
Brown H. C. 8043
Brown J. B. 7409
Brown J. K. 9191, 9192
Brown J. S. 9273
Brown J. W. 9365 П
Brown K. W. 8494
Brown S. A. 7279
Brown T. L. 7017
Brožek B. 8514
Bruce W. E. 9395
Brüche E. 8755
Bruchhausen F. 8130
Bruckner W. H. 8429
Bruel W. E. 9078
Bruggen B. 9900
Brühlmann R. 7586
Brümmer O. 7750
Brunton R. J. 7967
Brusset H. 7083
Bucci F. 9605
Bucher G. 7923
Buchner S. 8737
Buchwald H. 9318
Buddery J. H. 8557
Buddhue J. D. 7501 К
Buděšínský B. 7680
Budewski E. 7294
Budici G. 8591, 9484
Budó A. 6907
Buerger M. J. 7016
Bühler M. 10062
Bühn H. 9744
Bührer E. 8357
Bukowski H. J. 8419
Bulgarelli E. 8633 П
Bunnett J. F. 7916
Bunting A. H. 9128
Burch D. E. 7422
Burešová B. 9491
Burge R. E. 7754
Burger A. 7984
Bürger K. 7571
Burger K. 7631
Burgers J. M. 6852
Burnside H. E. W. 9365 П
Burriel Marti F. 7517, 7652
Burstlein E. 9202, 9205
Burtner R. R. 8943 П
Burton F. H. 8975
Burton H. 9704
Burton W. E. 9958 П
Buscarons F. 7599
Busch G. 7072
Busch K. A. 8483
Buschbeck C. 6912
Butler D. 9829 П
Butler S. T. 6862
Butte W. A. 7681
Büttner G. 8067 Д
Buu-Hoi N. P. 7940, 7985, 8048
Buyn K. E. C. 10039
Buzágh A. 7352
Buzon J. 7344
Byrd J. F. 8498

C

Cabannes J. 6872
Cacca B. C. 8722
Calderazzo F. 7382
Calderbank P. H. 9256
Caldwell F. 9531
Caldwell J. R. 9833 П—9835 П, 9837 П — 9839 П
Califano S. 6943
Calistru E. 10004
Calleja J. 8783
Callow D. S. 7202
Camerini U. 7105
Cameron A. 7328
Cameron J. F. 7657
Cameroni R. 8181
Camp A. 7019
Campbell C. 7235
Campbell J. M. 8346
Campbell P. G. 8033
Campbell R. B. 7031
Campbell T. W. 6946
Cantor A. 9064 П
Capon B. 7814
Carbonell Vila L. 6889
Carlisle C. H. 7029
Carlisle L. O. 10027
Carlsson C. A. 10003
Carlston E. F. 9880
Carol I. 9741
Caron E. L. 8145
Carpino L. A. 7989
Carr D. R. 9396
Carrion y Carrion P. 9559
Carstens Y. 7541
Carter J. C. 9074
Carter R. P. 8915 П
Carter S. J. 8977
Cartledge W. J. 9867 П
Cartwright L. C. 9752
Cartwright R. A. 9739
Casarini B. 9119
Casey R. S. 9976
Cashaw J. L. 7941
Cass R. A. 9904
Catalań M. 9501
Catch J. R. 8207
Catelani G. 8656
Cavallaro L. 9471
Cavett J. W. 7706
Cayrel R. 6871
Ceauşescu D. 7522, 7625
Cębica M. 8791
Cegarra Sanchez J. 10093
Celmer W. D. 9052 П
Cerbulis J. 9638
Cerchez V. 9266
Cerniani A. 6916
Černy A. 8124
Cerri O. 7710
Chaberek S. 7376
Chabrier P. 7892
Chafetz L. 8005
Chaigneau M. 7372
Chakrabarti J. K. 7674
Chanda N. B. 8183
Chandler R. C. 9765 П
Chandrasekhar S. 6968
Chapman L. 7276
Chapman N. B. 7814
Chapon L. 7206
Chapon S. 7206
Charad S. D. 9985
Charley V. L. S. 9711
Charret M. 7413 Д
Chateau H. 7632
Chatelus G. 7506
Chatterjee K. 7412
Chatterjee A. 8187
Chatterton F. 9884
Chaturvedi H. S. 9500
Chekunov A. A. 7365
Chemla M. 7100
Chen K. A. 8426
Cheorghiu C. 7384
Cherubini J. C. 8734
Chevkarhin M. I. 7834
Chiang Hsiao-sha 7634
Chiba T. 6960, 6962
Chicos I. 10193
Chidester G. H. 9982
Child W. C. 10181
Chillemi D. 8162
Chin Chen Ming 7860
Ching-Yun Huang 7218
Chiorboli P. 6954
Chiurdoglu G. 8092
Chladilova R. 9713
Chmielewska I. 7952
Cholnoky L. 8135
Chowdhury S. N. R. 9193
Christensen C. J. 8363
Christensen F. C. 8515
Christian J. E. 9011
Christov S. G. 7307, 7308
Chrzaszczewski J. 7526
Chrzczonowicz S. 10199
Chu C. K. 8221
Chudoba K. F. 7430
Chu Ju Chin 8295
Chupka W. A. 7132
Cieślak J. 7952
Čihal K. 8339
Ciochina I. 8607
Citroen B. 8821
Clarke D. M. 7271
Clauson-von Kaas N. 8889
Claver Aliod M. 7517
Cleary J. W. 7943
Clements J. F. 8709
Clerc-Bory M. 8066 Д
Closse A. 8083
Closson R. 7388, 7389
Clunn L. 9979 П
Coats H. B. 8560
Cocco A. 8680
Cocks L. V. 9463 П
Codell M. 7367
Coffey S. 8967 П
Coffield T. H. 7388, 7389
Cogswell H. W. 7664
Cohee R. F. 9600
Cohen-Adad R. 7176
Cohn I. M. 8898 П
Coillard J. 8062 Д
Colburn A. P. 8322 П
Cole E. R. 9679
Coleman J. H. 10208
Coles H. S. 8572 П
Coll E. E. 9497
Colodny P. C. 10182
Colomb H. O. 7949
Colon L. F. 9497
Colonna M. 7973
Comerci G. 9001
Comrie A. A. D. 9525
Concilio C. B. 6998
Conix A. 10171
Constantinescu A. 9325
Contini E. 8574
Conway B. E. 7305

Conway T. F. 9600
Cook R. L. 8745 П
Cooke W. B. 8483
Cooke W. D. 7549
Coope J. A. R. 6903
Cooper C. C. 9656
Cooper L. 8221
Coover H. W. 9821 П
Coover H. W. 9820 П
Cooper J. 9000
Copet A. 8092
Čopič M. 10169
Copley M. J. 9588
Coppa-Zuccari G. 8204
Coppock J. B. M. 9614
Coppock W. H. 7908
Corbalis J. J. 8493
Cordillot P. 10074
Corfield G. 8412
Corlăteanu P. 10193
Cornelissen J. 7091, 9340
Cornell J. A. 9067 П
Cornu P. J. 7946
Cornuat E. H. 9196
Coron L. 9222
Corrodi H. 8198
Corse Y. 7807
Corubolo I. 9010
Cosulich D. B. 9045 П
Cott W. J. 8044
Cotton F. A. 6930
Couderc 8577
Coufal J. 8790
Coulter J. B. 8488
Courtney R. C. 7376
Cox E. G. 6985
Cox H. C. 8197
Crank J. 7273
Crawford I. A. 9382
Creangă L. 9484
Crecca J. D. 9286
Creissels J. 8594
Cremer H. W. 8310 К
Crenville-Wells J. 6985
Crindrod J. 8800
Crocco L. 7230
Crookshank P. R. 9173 П
Croon I. 10006
Cross S. 7805
Crouthamel C. E. 7098
Crow W. L. 8303
Crowe B. F. 8937 П
Crowell A. D. 7332
Croze M. 9929
Cruickshank D. W. J. 6985, 6989, 6990, 7022
Cuffel B. 8554
Čulik K. 9051 П
Curling C. D. 7754
Curry S. W. 9257
Curtis G. E. 8306
Cutheill J. B. 8762
Cuthill J. R. 8763
Czajka A. 8711
Czanderna A. W. 7737
Czernienko D. M. 8850
Czikle K. 7637

D

D'Acquarone E. 9276
Daessle C. 8095
Daghetta A. 9688
Dagnall B. D. 9248
Dahl L. F. 7015
Dahlstedt P. A. 9771 П
Dal P. H. 8682
Daley E. W. 8980
Dalgarno A. 6882
Dallwigk E. 6940
Dalvi V. J. 7906
Damiens R. 7911
Danby C. J. 7192
Daniels F. 7165
Daniels S. D. 8341
Dannels B. F. 8031
Danner J. M. 8623 П
Dannley R. L. 7861
Danon J. 7105
Darby P. W. 7252
Darrin M. 8415
Dasgupta S. 8121, 8193
Daudel R. 6864
Daussat R. L. 8892 П
Dave M. 9790
Davey H. G. 8561
Davey P. T. 7368
Davidson M. W. 8786
Davidson R. S. 9129
Davies O. L. 8210 К
Davies R. O. 7089
Davies T. 8310 К
Davies W. 7960
Davis D. J. 9182
Davis D. S. 8585
Davis H. L. 9066 П
Davis J. E. 9366 П
Davis M. 7076
Davis O. F. 8442 П
Davis W. B. 10056
Davis W. H. 8484
Davoll J. 8159
Dean E. W. 9125
D'Eaubonne G. 9675
Debiesse J. 8553
Deffet L. 9181
Degens P. N. 8479
De Groote M. 9840 П
Deibner L. 9691, 9692
Delaby R. 7911, 7912
De la Mare P. B. D. 7813
Delchamps C. E. 7375
Della Giovanna A. 9974
Deluzarche A. 7935
Demus H. 8522
Deneke H. 9261
Deniston G. L. 9916 П
Denney D. B. 7811
Deo B. B. 7274
De Paolis P. 9723
Deponthiere R. 6937
Dermer O. C. 7840
Désaymard P. 9080
Deshmukh G. S. 7689
Deshpande P. K. 7254
Detmold K. 9607
Detroux L. 9127
Deuel H. 9502
Deutsch L. 9266
Dev S. 7885
Dewar M. J. S. 6887
Dewberry E. B. 9734
De Witt H. D. 9822 П
Dey A. K. 7528
Dhar M. L. 7926, 7927
Diamond R. 6983
Dias D. P. 9667
Diaz Aguirreche F. 9492
Dichte W. 8589 П
Dick I. 7581, 7617
Dick I. B. 8465, 8466
Dickinson G. F. R. 8345
Diden B. 9506
Diekman R. 9273
Dies A. S. 8799
Dietrich H. 7026, 7028
Di Giacomo V. 9159
Dijk C. P. 9828 П
Dinović K. 10091
Ditchburn R. W. 6906
Ditscher W. 8164
Dittmann O. 7370
Dittmar G. 8964 П, 8966 П
Djerassi C. 8146
Djukanović B. L. 7671
De Benneville P. L. 7856
Deckenbrock W. 9515
Dmitrievsky O. D. 7741
Doak G. O. 8035
Dooper I. R. 9902
Dobrovoda K. 9557
Doerges A. 7175
Dohnal M. 9051 П
Dolter R. J. 6964
Dombrowski N. 8233
Domingo R. 6889
Dominguez J. A. 7875
Dornow A. 9018 П
Dorset B. C. M. 8956
Doubek L. 7609
Doughman W. R. 9420
Douglas B. E. 7275
Douglas D. M. 9182
Douglass J. B. 7865
Doumani T. F. 8634 П
Downs D. 9310
Draganić J. G. 7672
Draganić Z. D. 7672
Draley J. E. 8366
Drayson F. K. 7967
Drechsel E. K. 8016
Drekopf K. 7573
Dresen 9520
Drew R. G. 7584
Drummond G. I. 8075
Dubrisay R. 9281
Duesel B. F. 9038 П
Dufay J. 6872
Dugdale J. S. 7066
Duggan E. L. 7516
Duglas G. 9779
Duligal E. A. 8401
Dumanskii A. B. 6814
Dumitrescu I. 8279
Dumitru E. T. 10177
Duncan I. J. 8674 П
Duncan J. M. 9338
Dunning H. N. 9275
Dunstone E. A. 7704
Dürkes K. 8933 П — 8935 П
Durr G. 7950
Dusinsky G. 7545, 7708
Dutcher A. W. 9659
Dutt N. K. 7380
Duval W. 9201
Duyckaerts G. 7593
Duyfjes R. 9070
Dvořák J. 8960
Dvornikoff M. N. 7836

E

Eaborn C. 7905
Ebel R. H. 8953 П
Eberhard H. 10067
Ebersberger J. 7917
Ebert A. 7767
Ebert G. 7757
Ebert G. 7334
Ecke G. G. 7915
Eckstein Z. 7880, 7957
Ecochard F. 9788
Edeline F. 8505
Edward J. T. 7810
Edwards A. G. 7747
Edwards J. D. 7941
Eeckhaut J. 7574
Egan E. P. 7129
Ehlers F. A. 9860 П
Ehrenberg A. 6957
Ehrhardt W. 8521
Ehrhart G. 9069 П
Ehrhart H. 9069 П
Ehrlich M. 7276
Eichholtz H. 9018 П
Eigen H. 8786
Eisch J. 7987
Eisch J. J. 8068 Д
Eisenklam E. P. 8233
Eisenstadter J. 7529
Eisman P. C. 9000
Elad D. 8102
Elderfield R. 8051 К
Eldib I. A. 9425
Elliehausen H. 6970
Ellis A. J. 7438
Ellis S. R. M. 9145
Elmer O. C. 8937 П
Elöd E. 10087
Emmons W. D. 7855
Engel C. R. 8113
Engelhard H. 9376 П
Englert G. 6942
English L. L. 9074
Ennis B. C. 7960
Ensgraber A. 7772
Eolkin D. 9694
Epstein N. 8256
Erb E. 7073
Ercoli R. 7382
Erdey L. 7620
Erdman W. C. 7275
Erdmann H. M. 8144
Ergun M. 6965
Ergun S. 7236
Erlenmeyer H. 7404
Ernest I. 7975
Errington N. 9316
Ervin J. C. 8980
Escabasse R. 10018
Essex C. D. 9748
Ettlinger M. G. 7871, 8175, 8488
Evans D. E. 8100
Evans G. 9662
Evans G. R. 8454
Evans N. L. 8590
Evans S. C. 8491
Evva F. 10206
Eyring H. 8363

F

Fabbri G. 6931, 6933
Faber G. 8089
Faestraets L. 9127
Fagerlund U. H. M. 8106
Fainberg A. H. 8042
Fairweather D. A. W. 8967 П
Falcone M. 9570
Fales H. M. 8127
Falk B. 9702
Fand T. I. 9038 П
Fandinio G. 8170
Fanke W. 10107
Fanta P. E. 8945 П
Farberov M. I. 7835
Farenhorst E. 8925 П
Farhi R. L. 7950
Farkas D. F. 9664
Farnhill E. S. 9304
Farrar G. L. 9290
Farrar M. W. 7836
Favero P. 8655
Favini G. 6920
Feather N. 7099
Feher G. 6956
Feitknecht W. 7361
Fellers C. R. 9649
Fenning F. W. 8297
Fenske M. R. 9355 П
Ferebauer R. 8262
Ferguson R. E. 7188
Ferjan M. 8840
Fernandez Alonso J. I. 6889
Ferrand L. 8665
Ferrero Cl. 8094
Ferry J. D. 10181
Forsling W. 7357
Fetterley G. H. 7065
Field F. H. 7190
Fields P. R. 7357
Filbert R. B. 7133
Filbey A. H. 7915
Filler R. 8014
Finar I. L. 7990
Findlay W. P. K. 9544
Finke A. 9643
Finkelstein J. 9030 П
Firle T. E. 7785
Firminger J. 8380
Fischer E. 6965
Fischer H. 8168
Fischer H. 8413
Fischer L. 9006
Fisher H. L. 9924
Fisher N. 7992
Fisher N. 9614
Fisher W. G. 8733
Fiske R. L. 8307
Flanzj M. 9683, 9685
Flaschka H. 7525
Flasskamp W. 9293
Flesch L. 7434

Fletcher W. P. 10183
Flick H. 9758
Flood E. A. 7336
Florent R. 9144
Flory P. J. 10163, 10177
Floyd D. E. 9844 П
Fluchaire M. L. A. 9823 П
Fodorné Csányi P. 7637
Foggio R. D. 7984
Fonseca Riberio R. 9516
Förland T. 7008
Forman A. G. 7819
Fornwall H. C. 9892
Forrester A. L. 8329
Forss D. A. 7704
Foster A. B. 8086
Fouace A. M. 7892
Foulon A. 8404
Fowden L. 9611
Fox J. J. 8159
Foye W. O. 8005, 8006
Framhus O. 9707
Francis J. L. 8409
Franck U. 7301
Frank F. C. 9380 П
Frank J. 8756
Franke W. 9422
Frankel M. B. 7863
Franklin C. S. 7992
Franklin J. L. 7190
Franz K. 9759
Franzosini P. 7283
Fraser H. M. 9378 П
Fraser R. P. 8233, 8266
Fray G. I. 8179
Fredjani H. A. 8353 П
Freedman L. D. 8035
Freeman A. F. 9433
Freeman J. P. 7855
Frehse H. 9422
Fréon P. 7859
Fresenius P. 7955
Freshwater D. C. 9145
Freudenstein H. J. 8996
Friberg L. 8516
Friederich H. 8886 П
Friederich H. C. 9163
Friedman A. M. 7357
Friedman B. S. 7889
Friedrich W. 8298
Fries J. 7675
Frische J. 10068
Frisoni G. J. 7696
Fritz J. J. 7140
Fritz J. S. 7520
Fritzsche E. 9358 П
Frölich F. 6982
Fromm L. W. 8260
Frost D. C. 6903
Fuchs J. 9153
Fučik K. 9028 П
Fues J. F. 8053 Д
Fuhs A. E. 7228
Fujita J. 6934
Fuller C. S. 7153
Fuller R. G. 9129
Fung Hon-pong 8864 Д
Funk A. G. 8363
Funk H. 8617 П
Furvik N. B. 8962
Fuson R. C. 7976
Fu Ying 7335

G

Gabrielson G. 7650
Gaden E. 8973
Gaden E. L. 7329
Gagnard J. 9757
Gal E. 7459
Gál I. 10097
Galbiati A. 8249
Caleno de Andueza A. 7679
Galesloot T. E. 9709
Galinos A. G. 7369
Gallai Z. A. 7532
Gallent J. B. 7894
Caloppini C. 9552
Cambier A. S. 8989
Ganz E. 10065
Gao Ching-Lan 7837
García González F. 7958
García Viana E. 9559
Gardner P. D. 8002
Garino-Canina E. 9684
Garner P. J. 9468 П
Garrett D. A. 10080
Garton L. M. 8306
Gas Council 9366
Gasparič J. 7922
Gast T. H. 8335
Gaszek K. 9597
Gates M. D. 9042 П
Gault H. R. 7463
Gay E. H. 9177 П
Gaylord W. M. 8284
Gearhart W. M. 9878
Gebhardt E. 8387
Géczy K. 7734
Gee R. E. 8902 П
Gehring H. 9890
Gein L. G. 7550
El Gendi S. 8417
Génin G. 9073
Gensler W. J. 7845
Gent A. N. 10183
Gentili B. 7690
Geoffray C. 8508
Gerdil R. 7326
Gerhardt E. 8374
Gerlach U. 9164
Gerlich H. 9842 П
Gerling E. K. 7433
Germain J. E. 7761
Gersmann H. R. 7900
Gertler L. 8982
Gex V. E. 8498
Ghaznavi O. 8058 Д
Ghosh D. N. 9496
Gibble W. P. 9429
Gibson H. I. 9312
Giddings J. C. 7345, 8363
Giger G. 9944
Giles C. H. 7328
Gill R. C. 10143
Gillespie R. J. 7381
Gillespie W. 8492
Gillett W. A. 7202
Gilman H. 7987
Gil Montero J. 9140
Gilmour C. H. 8284
Giltges A. 8901 П
Gindy M. M. E. 9607
Gingerich K. 7160
Ginsberg H. 8365
Ginsburg D. 7884
Giovanelli R. G. 7560
Gitzen W. A. 8796
Glander G. 9905
Glavaš A. 9657
Glemser O. 7005
Glew D. N. 7669
Glietenberg E. 10116 П
Goeb A. 9156, 9157
Goebel W. F. 8189
Goeser P. A. 8317 П
Gogte G. R. 7893
Goldblith S. A. 9599, 9664, 9697
Goldman R. J. 7365
Goldschmidt S. 7902
Goltz G. E. 7669
Golueke C. G. 8485
Gomes Ferreira J. 6873
Gonze M. 8930 П
Goodall A. J. 9595
Goodman B. B. 7067
Goodman J. 10203
Goodman J. J. 8074 Д
Goodman P. 10162
Goodwin R. F. 9505
Goodwin T. W. 8136
Gorbyleva N. V. 7700
Gordinsky P. 9450 П
Gordon S. 7235
Gorin P. A. J. 8082
Gortatowski M. J. 7943
Gotaas H. B. 8485
Gotoh N. 6960
Goton R. T. 7262 Д
Götze G. 9628
Gottschalk A. 8190
Gottschall P. B. 9666
Gould B. W. 8856
Goulding E. 10046 П
Grabar P. 9548
Graeser W. 10087
Graf L. 8371
Graham B. 9807
Graham R. W. 9662
Grahame D. C. 7298
Grallert P. 8847
Gramstad T. 8046
Grane H. R. 9259
Grard F. 9311
Gray A. P. 7968
Gray J. S. 8427
Gray P. P. 9545
Greaney T. P. 8712
Greathead J. A. A. 8244
Greenbaum M. A. 7811
Greenberg A. E. 8476
Greene F. T. 7159
Greene J. L. 7820
Greenlee S. O. 9843 П
Greenler R. G. 7740
Greensmith E. W. 8208
Greinacher E. 6939
Grell S. 9986
Grewe F. 9133 П
Grey J. 7230
Grice J. O. 8604
Griessbach R. 8617 П
Griesshammer H. 7390
Griffith J. C. 9443
Griffith M. V. 8274
Griffith R. H. 7261 К
Griffiths V. S. 7296
Griffiths W. 9888
Grilly E. R. 7142
Grimm H. 7733
Grimm H. G. 9773 П
Grindrod J. 8452, 8502, 8869, 9703
Grinstead R. R. 7371
Grodzinski P. 8735
Groenewege M. P. 9190
Gröger E. 8072 Д
Grønvold O. 9806
Gross H. H. 9372 П
Grote H. W. 9357 П
Grove C. S. 9976
Gruder G. 8647
Grün W. 8816, 8842
Gruner H. 9793
Grunwald E. 7807
Grunwald G. 9773 П
Grynczel Z. 8537
Guagnini O. A. 7677
Guba F. 10204
Guderian R. 9071
El Guebely M. A. 7101
Guérin H. 7410
Guerreiro L. 8531
Guerrieri F. 7709
Guernsey E. O. 9361 П
Guetz S. J. 10195
Guha A. K. 7674
Guillemenct R. 9103
Guillemette D. V. 10071
Gulbransen E. A. 7238, 7239
Gülden W. 9143
Gündel W. 9919 П
Günthard H. S. H. 6880
Gunther F. A. 7696, 7697, 9107
Günther R. 10100
Günthert P. 8916 П
Guntz A. A. 7627
Gupta A. S. 7897
Gurdjian V. 8273
Gustafsson C. 10040
Gustavson K. H. 7407
Gutiérrez González-Quijano R. 9423
Gutmann V. 7011
Gutschick K. A. 8820
Guyer W. R. F. 8637 П
Guyot P. 8714
Guyot R. 9298
Gvozdanović D. D. 7755
Gyani B. P. 7412
Gyenes I. 7684, 7693
Gysel H. 6850

H

Haas W. 9660
Haase O. 7030
Haberland H. 7917
Hackstaff B. 9551
Hadorn H. 9403
Hadorn H. 9717
Hadži D. 6936
Haefer R. 7036
Haensel V. 9357 П
Haffner A. E. 9216
Haffner E. 8743 П
Hagemeyer H. J. 8902
Hagglund E. 10005
Hagglund E. K. K. 10044П
Hahn T. 7016
Hahn H. T. 7110
Hahn W. 7017
Haişa M. 10174
Hájek B. 7363
Haken W. 8598
Halámek F. 8481
Haldenwanger H. 9780
Hall A. J. 9655
Hall J. L. 7375
Hallgarten P. A. 7815
Hällstrom M. 7145
Halmos M. 7366
Hamberger K. 6850
Hamied K. A. 8987
Hammes P. A. 8985
Hammond K. M. 7992
Hannig H. 8464
Hansley V. L. 8893 П
Hanson G. A. 7909
Hanson R. E. T. 8407
Hanssen L. J. 8232
Hapl L. 9782
Harbarth K. 9781
Hardegger E. 8198
Harder H. 7453
Harman G. G. 7054
Harmon E. L. 6996
Harness A. A. 10165
Harper S. H. 7871
Harranger J. 9115
Harris F. W. 6949
Harrison P. M. 7021
Harvey M. C. 8030
Hart J. F. 6866
Hart K. M. 8453
Hart L. D. 8796
Härtel J. 8991
Harting W. A. 8509
Hartler N. 10003
Hartley G. A. R. 9989 П
Hartmann H. 6912
Hartmann M. 9909
Hartung S. 7883
Hassan M. 7813
Haszeldine R. N. 8046
Hatchett J. L. 7492
Haughton C. O. 9979 П
Hauptman H. 7025
Hauptschein M. 8041
Hauschild G. 10104
Häusler W. 8237
Hvemann H. A. 9300
Haverfield F. B. 9369 П
Haward R. N. 9812 П
Hawkes J. C. 7694
Haworth R. D. 8100
Hayase A. 6902
Hayes F. N. 8007
Haynes L. 8462
Heath D. F. 7189
Heck R. 7807
Heckel K. 9791
Hedges E. S. 8391
Hée A. 7434
Hegedüs L. 10204
Heike T. 9258
Heilbronner E. 7326
Heilmann G. 8654

Hein J. 8691
Hein R. F. 9227
Heinemann H. 9362 П
Heintze K. 9663, 9668
Heinz A. 8691
Heimgärtner R. 10214 Д
Heischling A. 8625 П
Helm J. 9291
Hellmann H. 7822
Hellström N. 6899
Helton E. G. 8980
Hemmen G. H. 9270
Hempel F. 9293
Henderson J. 9066 П
Hendler H. 8633 П
Henick A. S. 9601
Hensel H. R. 8950 П
Hensgen B. T. 9772 П
Henshaw D. E. 7752
Hentschel H. 7458
Herfert R. E. 7004
Hernández-Gutierrez F. 7705
Heron J. F. 9532
Hervert G. L. 8616 П
Hervier B. 7632
Herzberg G. 6866
Herzog H. L. 9057 П
Hess F. 8318 П
Hess H. J. 8144
Hess W. 8435
Hess-Bircher W. 8434
Heverly L. F. 8436
Hey D. H. 7913
Heydt G. 9507
Heyert J. P. 9918 П
Hichma el Hass 7935
Hickmott T. W. 7333
Hiemenz W. 7172
Hiemstra K. 9973
Hildebrandt V. D. 7291
Hilditch T. P. 9410
Hinman J. W. 8145
Hinshelwood C. 7192
Hinshelwood C. N. 7182
Hintzer H. M. R. 9607, 9608
Hipkin H. 8284
Hirschler A. E. 9368 П
Hirshfeld F. L. 6901
Hirst E. M. 8183
Hirt R. C. 9420
Hivon K. J. 9409
Hizon R. P. 8984
Hnyck C. L. 8984
Hoarau J. 6973
Hoare F. E. 7113
Hock C. W. 10022
Hock H. 7209
Hoeg D. F. 7215
Hoek A. 7339
Hoeksema H. 8145
Hoffman D. E. 7585
Hoffman D. S. 8534
Hoffmann F. W. 8040
Hoffmann G. 9785
Höfling W. 9376 П
Holasek A. 7675
Holden R. B. 7359
Holland C. J. 8472
Holleck L. 6921
Holler H. V. 8040
Holm L. W. 7357
Holmes D. G. 7606
Holmes O. G. 6911
Holroyd A. 7396
Holtegaard K. 9517
Holubek J. 9139
Honerjäger L. 8134
Honig J. M. 7737
Honold E. 8969 П
Hood G. M. 9173 П
Hoog I. T. 9893
Hoopes J. W. 8224
Hopff H. 8887 П
Hopkins R. H. 9539
Hopp K. 9533
Hoppe W. 6997
Hoppold F. H. 8757
Horák J. 7062
Horeau A. 8110
Hörhammer L. 8990
Horn D. H. S. 8105
Horn G. 7319
Horn O. 8932 П
Hornig D. F. 7226
Horning H. 9488
Horsch W. 7688
Horst H. 7541
Horton D. 8086
Hošek K. 9180
Hoskins W. M. 9085
Hottel H. C. 7236
Hough J. S. 9535
Houghton G. 8873
Houlnick C. 9345
Houvener R. W. 9379 П
Hovnanian V. P. 9256
Hovorka V. 7406
Howard G. A. 9535, 9536
Howell W. C. 8044
Howie J. W. 9596
Howie M. 6964
Howsmon J. A. 9972
Hoyer E. 8071 Д
Hrdlička L. 8721
Hribernik E. 8778
Hsieh H. 10194
Huber K. 7779
Hudault E. 9103
Hudson H. E. 8455
Hudson J. C. 8358
Huffman E. W. D. 9943
Huggins C. A. 8321 П
Hughes E. W. 6986
Hughes R. H. 6874
Hughes T. H. 8300
Huguenin E. L. 7037
Hui W. H. 8176
Huisgen R. 7821
Hulanicki A. 7505
Hulbert J. A. 7066
Hulm J. K. 7067
Hume D. N. 7605
Humphrey J. N. 7060
Hunger J. 8443
Hunt B. B. 8036
Hunt R. A. 9307
Hunter E. A. 8638 П
Hunter R. L. 10064
Hur J. J. 8211 К
Hurlbut C. S. 7446
Hurlock R. J. 7990
Hurst J. 9220
Hurwic J. 8570 К
Hurwicz H. 9590
Hutcheon J. M. 7775
Huyck C. L. 8998
Huzinaga S. 6879
Hyvärinen L. 6993
Hyytiainen H. 7376

I

Iannarone M. 9001
Ibănescu I. 8607
Ibrahim El-Dessouki Rifaat 9763 Д
Idler D. R. 8106
Ignasiak J. 7543
Ihnatowicz A. 9206
Ikeda S. 6962
Iler R. K. 9915 П
Iliescu G. 9988
Illy H. 8108
Ilse D. 8105
Imarisio G. 8655
Imoto M. 10196
Inaba M. 7942
Inchauspé N. 7058
Infiesta 9308
Inghram M. G. 7132
Inhoffen E. 7818
Inhoffen H. H. 8144
Ionesco-Matiu A. 7557
Ionescu V. 8591
Iordanichvili E. K. 8271
Irving R. J. 7405
Isecke K. 9060 П
Ishida T. 7610
Ishiguro T. 6960
Ishishi E. 7015
Islam A. M. 7944
Itakura C. 9285
Itami H. 10174
Itoh K. 8677 П
Itoh N. 8015
Ivanov S. N. 7104
Ivanovszky I. 9436
Ivăşcanu S. 8607

J

Jacobsen E. 7399
Jaconia D. 9000
Jacórzyński T. 8325
Jacqmain D. 9426
Jacquemin C. 8165
Jacques J. 8110
Jacquingnon P. 7985
Jadhav G. V. 7906
Jaeschke W. R. 8726
Jäger H. 7342
Jähmänen A. 9634
Jahnig C. E. 9365 П
Jain N. L. 9667
Jain R. D. 6857
Jakovliv G. 9654
Jakus J. 8778
Jalbert J. H. 8352 П
Jámbor B. 7264
James C. 8650
James G. D. 8686
James M. 8173
Jameson R. F. 7396
Jan J. 7699
Janák J. 7544
Janežič Ž. 10090
Jangaard P. M. 9427
Jangg G. 8237, 9908
Janickis J. 8794
Janis A. A. 9896
Janker R. 9179 П
Jankowsky 10075
Jarboe C. H. 8007
Jaselskis B. 7519, 8200 Д
Jean E. 9767 П
Jean G. N. 7796, 6922
Jelenič J. 9549
Jelinek J. 8924 П, 9922
Jellinek F. 8196
Jellinek G. 9598
Jeništa V. 9738
Jenkins P. A. 7896
Jenkins W. P. 8407
Jensen F. R. 7816
Jeramić D. 6936
Jindra A. 7687
Jizera Z. 8517
Jockusch H. 8932 П
Joglkar G. D. 8299
John D. 10046 П
John T. U. 7436
Johns J. W. C. 6903
Johnstone R. A. W. 8100
Joisel A. 8862 К
Jonas 9394
Jonas J. 9035 П, 9036 П
Jones B. 7203
Jones B. A. 9312
Jones F. R. 7375
Jones G. D. 8895 П, 10195
Jones J. B. 8322 П, 9689
Jones J. F. 10198
Jones J. H. 9355 П
Jones R. 7980
Jones R. N. 8473
Jonge A. P. 7701
Jordan C. 9651
Jordan C. B. 7702
Jordan P. 7043
Jordi F. 8463
Jørgensen C. K. 6890
Jøsang T. 8421
Joseph O. 6977
Josien M. L. 6928
Jouanneteau J. 8199 Д
Jowdy A. W. 8993
Junek H. 7899
Jung Z. 7721
Jungers J. C. 7183, 7255
Junk G. 6964
Juranek J. 7490
Jurkovich V. 7541
Jury S. H. 8282
Just K. 6867

K

Kack K. A. 9195, 9314
Kadaba P. K. 7918
Kadmer E. H. 9317, 9321
Kadomtzeff I. 7103
Kaemmerer H. 10147
Kafalas P. 7098
Kagan S. Z. 8236
Kahler H. L. 8507 П
Kakutani Y. 7712
Kallauner O. 8698
Kalman A. 8591, 8595, 9484
Kalpers H. 8408, 9809
Kalvoda R. 7548
Kamiński E. 8839
Kanagy J. R. 10129
Kandler J. 7009
Kane J. G. 9411
Kannewurf A. S. 8792
Kannuna M. M. 7657
Kapczyńska E. 8288
Kapur N. S. 9679
Karabatur A. 9404
Karamchandani S. J. 8450
Karas V. 7393
Karimullah 8573
Karle I. L. 7025
Karle J. 7025
Karnauchová V. D. 9985
Karpov A. A. 10024
Karrer P. 8125
Karschunke H. 9787
Karwat E. 8539
Kasszán B. 10204
Kästner S. 6851
Katayama M. 7023
Katlafsky B. 6935
Kato H. 8085
Katz D. L. 7138
Katz T. 8040
Kaufmann H. P. 9404
Kavan A. 9713
Kavtaradze N. N. 7330
Keeler J. R. 8440 П
Keith P. C. 9360 П
Kellen W. R. 8485
Keller A. 10173
Kelley A. E. 9270, 9429
Kelley C. S. 9370 П
Kelley P. H. 9753
Kells M. C. 7359
Kelly F. H. C. 9479
Kemball C. 7252
Kemmler H. E. 9067 П
Kemp H. J. 9129
Kemp V. 9589
Kempf R. 9894
Kendall W. B. 9175 П
Kennedy F. 7871
Kermarrec F. 9298
Kern R. 7072
Kern R. 8887 П
Kern W. 7213
Kerns G. D. 9273
Kerry P. G. 8540
Kessler F. M. 7000
Ketskeméty I. 6907
Kevorkian V. 7329
Khalafallah S. 7525
Kharbanda O. P. 8578
Kha-Vang-Thang 7948
Khlopin N. Y. 7550
Khorlina I. M. 7257
Khosla M. C. 7927, 7929
Kidwell B. 7726
Kietczewski W. 7629
Killinger J. E. 10027
Kim J. S. 6998
Kimberlin C. N. 8638 П
King E. 7584
King E. G. 7125
Kingcome J. C. 8377
Kinnunen J. 7640
Kinoshita T. 6865

Király D. 7736
Kircher C. E. 9445
Kirkconnel R. W. 8456
Kirkland J. J. 7559
Kirkov P. 8428
Kirsch W. 8395
Kirstahler A. 9919 П
Kishita M. 6971
Kiss A. 6914
Kissane J. 6964
Kistiakowsky G. B. 7132
Klager K. 7863
Klasse F. 8691
Klages F. 7793
Klee A. J. 8234
Klee H. 8620 П
Klee J. 8593 П
Kleiman M. 8909 П
Kleinert J. 9642
Kleinert T. N. 9981
Klenk E. 8190
Kleppa O. J. 7042
Klima J. 9291
Klinkenberg A. 7340, 7341
Klinkenberg A. 8215
Klisnar J. 7858
Klose W. 7088
Klug E. D. 10008
Kluge F. 8195
Kluge R. W. 8818
Knabe J. 8130
Kňažko L. 9013 К
Knibbs N. V. S. 8769
Knödel W. 7558
Kobayashi M. 6934
Kóbor L. 10000
Kobrova M. 7494
Koch J. 9636
Koch J. 9639, 9640
Koch J. 9681
Koch Christensen P. 8188
Koczy F. F. 7498
Kögl F. 8195—8198
Kohl F. 7485
Kohn A. M. 10023
Kohn H. W. 7247
Kohn R. 9476
Koide T. 7020
Koizumi M. 7121
Kolbe H. 7454
Kolka A. J. 7915
Kollonitsch J. 9019 П
Kołodziejczakówna M. 7577
Kolšek J. 7699
Kolthoff I. M. 7399, 7605
Kommer J. D. 8479
Konkova L. S. 7257
Konopicky K. 8706
Konz W. 8949 П
Koops H. A. 9460 П
Körbl J. 7524
Korhonen U. 7001
Korkut E. 8367
Korman J. 7850
Kornhauser A. 7727
Körös E. 7583, 7628
Korpi E. O. 9469 П
Korte F. 9651
Kortüm G. 6970
Kosek F. 7062
Koshar R. J. 8040
Koskikallio J. 7277
Kosmaenko K. 10110
Kosower E. M. 6910
Kotake M. 8131
Koudela G. 8611 П
Kourim G. 8340
Koutler-Andersson E. 7481
Kováč J. 7713
Kozakiewicz K. 9292
Kozakiewicz T. 9490
Kozevnikov I. 9719
Koźikowski J. 7388, 7389
Kraczkiewicz T. 7880
Kraczkiewicz T. 7952
Král M. 7406
Králík I. 10097
Kramer L. 7748
Kramers H. 8338
Kramis C. J. 8284
Kratzl K. 10211
Krauze S. 9594
Krah W. 8642 П
Kraszewski S. 7746
Krebs W. E. 8803
Krejci-Graf K. 7424
Krevelen D. W. 7827, 9190
Kresge A. J. 7856
Kreutzberger A. 7862
Krieger R. A. 7492
Kriegsmann H. 6951
Krishna M. G. 9204
Krishnaji 6955
Krishnamurti D. 7034
Krislensen M. 8460
Kriukov S. I. 7835
Krno J. M. 9635
Kröger F. A. 7046, 7047
Krogh-Moe J. 7008
Krol L. H. 7997
Kronacher H. 8589 П
Kropa E. L. 9845 П
Kropf H. 7209
Kroulik B. 9139
Kruckenberg W. 8897 П
Kruger P. 7102
Krupauer K. 8752
Krupkowski A. 7150
Krupski E. 9006
Krzikalla H. 9842 П
Kselik G. 9883, 9885
Kubínek V. 9994
Kubo M. 6971
Kubota T. 8099
Kühas E. 9016 П
Kuhn H. 9744
Kulka D. 9539
Kulman F. E. 8425
Küng W. 7881
Kunii D. 7232
Kunst H. 9613
Kunzmann T. 9155
Kupka E. 8476
Kuppuswami S. 9603
Kurdowski W. 8801
Kurth E. F. 8178
Kurtz E. B. 9429
Kurz G. 10026
Kushida T. 9574
Kusumoto S. 8131
Kut D. 8354
Kut S. 8354
Kuwa Y. 7610
Kuwana T. 7322
Kuzdzal-Savoie S. 9714
Kuzmek B. 10061
Kuznetsov K. F. 7447
Kveder H. 9687
Kveder S. 7725
Kyezynski W. 8994

L

Lacey R. N. 9032 П, 9034 П
Lacko V. 10081
Landel R. F. 10180
Ladenburg K. 9038 П
Laithwaite E. H. 8389
Lab G. 9667
Lamb G. A. 9198
Lamb J. 7089
Lambert S. M. 7374
Lampe F. W. 7190
Land J. E. 7279
Landenberg G. J. 9607, 9608
Lander J. G. 8767 П
Landrau P. 9485
Lane D. J. 9722
Lang F. 9700
Lang O. 8290
Lang W. 8970
Lange E. 6849
Lange W. E. 8006
Langhammer G. 7334, 7757
Langlet J. H. 9716
Langlon N. H. 9947
Lanzavecchia G. 10155
Lappert M. F. 7379
Lardon A. 8116
Lardy H. A. 8084
Larsen E. R. 8040
Łaszkiewicz L. 10014
Latimer R. E. 8870
Laudon A. 9483
Lautsch W. 10200
Lavalleye M. 9127
Lawlor F. E. 8041
Lawrence R. V. 8104
Lawton W. C. 9764 Д
Lazarus A. K. 7794
Lea J. D. 9128
Leake P. H. 7988
Leal Diaz G. 7875
Leavitt F. 7208
Leblond C. 9696
Leclerc E. 8437, 8505
Lederer A. M. 9772 П
Ledóchowski A. 7932
Ledóchowski Z. 7932
Lee A. V. 7662
Lee C. A. 8305
Lee C. C. 7819
Lee S. Y. 8344
Lees T. M. 9048 П
Leers R. 8229
Lefebvre R. 6878
Leffler J. E. 7216
Le Fevre C. G. 6967
Le Fevre R. J. W. 6967
Lehmann E. 10151 П
Lehmann H. 8978
Lehmann H. A. 6892
Lehner K. 9897
Leininger J. E. 8347
Leitz E. G. m. b. H. 8768
Leliaert G. 7574
Lemardeley J. E. L. 9461 П
Lenk R. 7331
Lennox D. H. 7561
Lens J. 9047 П
Lenz K. 9500
Leonowicz R. 8825
Le Rat B. 7083
Lerczynski S. 8504
Lescure H. 8882
Letort Y. 8681, 8706
Levenspiel O. 8214
Lever R. F. 7076
Leviant I. 8821
Levis S. 8018
Levisalles J. 8073 Д
Lewandowski A. 7543
Lewis H. C. 9081
Lewis I. 8510
Lewis W. K. 9240 П
Leycuras Y. 6904
Leyden R. F. 7484
Leyko W. 7325
L'Hermite R. 8862 К
Li J. C. M. 7107
Li J. C. R. 8214
Libby W. F. 8552
Libion R. 9653
Liebau F. 7010
Lieber E. E. 8512
Liebmann A. J. 9524
Lie Tiam Tjoan 8535
Lietz J. 7053
Liewald F. 10101
Light J. F. 8430
Lilly A. 7594
Limontschew W. 10210
Lincoln P. A. 8879
Lindberg B. 10005, 10006
Lindvall S. E. 8744
Linke A. 9376 П
Linsmayer A. 9701
Liponski M. 9944
Lipp E. 8929 П
Littlewood R. 7134
Litzler A. 10077
Liu Shih-Kung 7216
Livey D. T. 8715
Livingston G. E. 9649
Liwschitz Y. 8149
Lloyd H. B. 8382
Lloyd J. H. 9877 П
Loc T. B. 7985
Lo Chein-Pen 8020
Locher F. W. 8774
Lock J. M. 7071
Lockett W. T. 8480
Loder J. M. 8184
Loeblich V. M. 8104
Loeser A. 9755
Loeser M. P. 9879
Lo Giudice G. 9276
Lohrmann E. 6863
Lonsdale K. 6985
Loo L. G. W. 9708
Looyen M. 8218
López Aparicio F. J. 7958
López Gómez P. 8261
Lordi N. G. 9011
Lorean M. 9474
Lotz R. 8931 П
Loughran E. D. 7374
Lo Vecchio G. 8012, 8013
Lovell W. G. 9312
Lovreček B. 8367
Lowe A. J. 9829 П
Lowe H. C. 8219
Lower E. S. 8992
Lowrence E. A. 9440
Lubowe J. 9167 П
Luchterowa A. 8501
Ludolphy E. 6893
Ludwig K. G. 8061 Д
Luft B. B. 7129
Luis y Luis P. 8246
Lukin M. 7861
Lum F. G. 9880
Lundberg L. A. 9873 П
Lundeen A. J. 8175
Lundén T. 8646
Lunsford J. V. 8451
Luskin L. S. 8948 П
Lüßling T. 9404
Luther H. 7172
Lutter E. 8503
Lüttringhaus A. 6950
Luyten J. R. 6856
Lyman R. 8899 П
Lyons E. J. 8284

M

Ma C. N. 8176
Maarsen J. W. 6952
Maats C. S. 9470
McAleer W. J. 8985
McAtee J. L. 6998
McCarroll R. 6882
McClure D. S. 6911
McBee E. T. 8045
McConnaughey P. W. 8549 П
McConnell E. R. 9666
McCune S. E. 8712
McDowell C. A. 6903
Macek K. 8123
Măcelaru A. 7504
McEntegart M. G. 8459
Macey A. 9530
McFadden P. 6964
McFarlane M. D. 7759
McGee L. R. 8173
Macher L. 9514
Macho L. 7714
Machovec M. 7062
Machovičová F. 7723
Machtina K. A. 7835
Machu W. 8375, 8417
McIntosh A. 8376
Mackay F. P. 8033
Mackenzie J. K. 6995, 7040
Mc Lachlan D. 7753
McLane S. R. 9125
McLaren M. C. 9336
Mc Laughlin W. L. 7267
Mc Lean A. M. 8873
Mac Leod D. M. 9272
Mc Nutt R. B. 8489

McOmie J. F. W. 7953
McPherson J. 10005
McSheehy J. A. 8968 П
McWilliams C. W. 7375
MacZura G. 8796
Madar J. 7569
Madeja R. 7931
Maffei P. 7416
Magar N. G. 9407
Magnusson E. A. 7405
Mahamed A. A. 7036
Mahdalik M. 9990
Mahieux F. 8753
Maier W. 6942
Maieru O. 7467
Maillard A. 7935
Maine P. A. D. 7286
Maisel D. S. 9237 П
Maiti S. K. 10083
Maitte P. 7830
Majer J. 7562
Major A. 8081
Majrich A. 7242
Makosky R. C. 8880
Maksimovic Z. 7945
Malagolowkin M. 7105
Malewśká S. S. 9985
Maley F. 8084
Mălin G. 8995
Malkemus J. D. 7666
Mallett M. W. 7240
Malo R. V. 9267
Maloney W. G. 8696
Maltschewsky N. 9672
Maly J. 9373 П
Man M. 8591, 8595
Manassi V. 8333
Mandelkern L. 10179
Mandler H. 9787
Mangalo C. 7100
Mangini A. 6884
Maňkova D. 9563
Mann F. G. 8039
Mann H. A. 9899
Mannech H. 9441
Manners D. J. 8183
Manolesku-Devesel C. 8995
Mantovani G. 9471
Mapstone G. E. 9342
Maradudin A. 10173
March J. D. 7261 К
Marchessault R. H. 9972
Marcus Y. 7278, 7347
Maréchal R. 8186
Mareš E. 9428
Margerum D. W. 7414 Д
Margerum J. D. 6908
Maričić S. 6999, 8603
Marion L. 8132
Markakis P. 9649
Markovčić I. 8603
Markowitz M. M. 7365
Marondel G. 7798
Marranzino A. P. 7500
Marree E. 8269
Marsh G. A. 8433
Marsh M. C. 9499
Marshall W. R. 8284
Martel J. 8112
Martell A. 7376
Martin F. 9457 П
Martin H. 9137 П, 9240 П
Martin J. 9942
Martin R. H. 7959, 7999
Martin R. M. 6910
Martinez-Cordon J. L. 7732
Martini A. 7418
Martin Panizo F. 8108
Marton I. 10000
Martönfi L. 8983
Martynek M. 9289, 9346
Marx J. 7851
Marzo Muñoz-Cobo M. T., 9795
Masani A. 7418
Mašek J. 7551
Mason E. A. 6977, 7085
Mason R. 6985
Mason S. G. 7353
Massen J. 7410
Massey H. S. W. 6868
Massie S. P. 7918
Massieye J. 8695
Massimilla L. 8710
Mastin T. G. 8940 П
Matasović B. 7719
Matczynski F. 8399
Matheson G. L. 8315 П
Mathur G. P. 8567
Matsuura T. 8099
Matthaes W. 9963, 9978 П
Matthews G. B. 7230
Matthews R. H. 8332
Matthias R. H. 7514
Mattil K. F. 9459 П
Matting A. 8386
Mattoo B. N. 7284
Mattson S. 7481
Matze J. 6952
Matzik B. 9682
Maurin A. J. 8420
Mauser H. 9317
May W. G. 8315 П
Mayer H. 8687
Mayers P. 9248
Mayr G. 10147
Mazur A. A. 7509
Mazzei A. 9584 П
Meacock S. C. R. 7810
Mead D. J. 10191
Mecherly P. A. 7594
Mecke R. 6938, 6939, 6945, 6950
Mecke R. 6950
Meehan J. A. 7436
Meerwein H. 8023
Megregian S. 7555
Mehlhose K. 9133 П
Mehlitz A. 9682
Mehra S. R. 8795
Mehta A. C. 8192
Meienhofer J. 8164
Meier-Grolman F. W. 8774
Meikle J. B. 9807
Meiners A. F. 8045
Meisiek H. 7005
Meixner H. 7437
Meixner W. 9024 П
Melamed S. 9825 П
Meloche V. W. 6910
Menčik Z. 10170
Mendelsohn H. 9049 П
Menefee A. 8037
Menn J. J. 9085
Meredith C. C. 6966
Merikanto B. 7640
Merkel K. 9842 П
Merlin D. 9705
Merrritt L. L. 7027
Mertzweiller K. J. 8892 П
Merwin E. 9747
Meserve D. R. 9895
Mester L. 8081
Metz R. B. 7759
Metzger H. 8917 П
Meunier L. 7301
Meunier-Guttin A. 10001
Meyer A. 7605
Meyer E. 8717
Meyer E. V. 8833
Meyer F. 7717
Meyer K. 8615 П
Meyer-Waarden P. F. 9731
Meyknecht F. A. M. 9715
Meys J. A. 7827
Mezger R. 7799
Michaelsen J. D. 7193
Michailowa D. 7294
Michalski J. 8038
Micheel F. 7665
Michel R. 8165
Michelson C. E. 7552
Middleton S. 7960
Miel G. 8545 К
Miesse C. C. 7231
Mihai F. 7581
Mihail 10193
Mihailovic M. L. 7945
Mihalache E. 9987
Mikhail R. S. 7337
Mikhailov N. B. 10164
Miki T. 8096
Mikulicz K. 9755
Mildenstein M. 8410
Milenković D. 7582
Miljković B. 10111
Miller I. R. 7298
Miller J. J. 7976
Miller N. 7099
Miller R. B. 7481
Miller R. E. 9136 П
Miller W. T. 8042
Millin D. J. 8180
Mills J. F. 7989
Mills R. L. 7142
Milsted J. 7357
Minsk L. M. 9826 П
Mirone P. 6941
Mislow K. 7794
Misra G. S. 7924
Miss A. 7219
Missel L. 8659
Mitchell C. J. B. 8248
Mitchell C. M. 6984
Mitchell E. R. 9229
Mitchell J. A. 7662
Mitchell L. C. 9106
Mitchell W. C. 9131 Д
Mitra D. N. 10015
Mitsui T. 7942
Mituzas J. 8794
Miyagawa I. 6962
Moccia R. 6943
Moebes E. 9486
Moeller R. W. 8658
Moens R. 9078
Moerloose P. 9008
Moghadame P. E. 7344
Mohammad Taghi Assemi 7821
Moiseiwitsch B. L. 6868
Mokranjac M. S. 7582
Molzerk 10075
Monagle J. J. 8001
Mondon A. 8101
Monforte P. 8012, 8013
Mongolsuk S. 8184
Monosmith L. B. 8733
Monse E. U. 7297
Monswin 9147
Monziès P. 8862 К
Monzini A. 9688
Moore A. M. 7265
Moore F. H. 9242 П
Moore J. W. 9275
Moore L. 7624
Moore S. T. 9420
Moos J. 9321
Moothy V. K. 8720
Mora A. 9308
Morandi L. 8202
Moreau R. G. 8319 П
Morelle J. 9161
Moret V. 7327
Morey G. W. 7157
Morino Y. 6962
Morgan P. W. 9856 П
Morozova I. M. 7433
Morren H. 8018
Morris J. B. 8297
Morris N. J. 9433
Morris R. C. 8913 П
Morrison J. A. 7111
Morrison P. 6861
Morrissey C. J. 7889
Morritz F. L. 7889
Morse R. E. 9749
Moser C. M. 6878
Mosetti F. 7423
Mosher H. P. 7195
Moshier R. W. 7598
Mosnier M. M. 8920 П
Motizuki K. 6891
Motwani M. 8450
Mounios C. 8432
Moussu J. 9197
Mouton J. 10088
Mouton M. J. 10001
Moyls A. W. 9673
Mozzi R. 9993
Muhammad S. S. 7282
Mühlsteph W. 9794
Mukerjee P. 7350
Mukherji A. K. 7528
Müller R. 7844
Müller V. 9232
Mulvaney J. E. 8040
Münchberg W. 7053
Munch-Petersen J. 7849
Munden H. R. 7754
Munteanu M. 8591
Murgai M. P. 7227
Murray K. E. 9435
Murray M. D.
Murray H. D. 8278
Musel R. S. 9167 П
Muto Y. 6971
Mixfeldt H. 8195
Myers R. C. 9764
Myślińská Z. 10033
Myszczyszyn C. 8697

N

Nabors L. G. 9943
Nadkarni M. N. 7572
Naendorf B. 8267
Nagata S. 8243
Nagle F. B. 9859 П
Nahringbauer G. 7011
Naish G. 8296
Nakamoto K. 6934
Nakzynksi 10075
Napier P. G. 9737
Napolitano J. P. 7915
Nara N. 7338
Narasimham N. A. 6949
Narasimhan T. L. 9300
Narayanamurti D. 9397
Narayanan P. I. A. 8567
Narayana Rao M. 9603
Nash T. 8242
Nast R. 7390, 7403
Nath B. 8121
Nath B. 8193
Natradze A. G. 6821
Natta G. 7382, 9959
Nauman E. 8568
Naves Y. R. 9146
Navia J. 9591
Neary R. M. 8538
Nebbia L. 7709
Nebel G. J. 9313
Nebergall W. H. 8600
Nedenskov P. 8889 П
Nehm G. 8304
Nelson C. C. 9353 П
Nelson E. E. 8423
Neporent B. S. 7741
Nerpin S. V. 7354
Nessim N. E. 7567
Nestler A. 9847 П
Netz O. 7883
Neu R. 7707, 7711
Neufang 10075
Neut J. H. 9796
Nevison J. A. 9259
Newman E. S. 7130
Newman P. C. 7765
Newman S. B. 10175
Nicholls C. M. 8297
Nichols W. B. 7139
Nicholson R. T. 9033 П
Nickl J. 8174
Nicol A. 8802
Nicolas J. 7477
Nicolaysen L. O. 7435
Nielsen A. 7513
Nielsen J. R. 6949, 10156
Nielsen K. E. C. 8833
Niermann F. 9585 П
Nikelly J. G. 7549
Nikitin V. A. 7741
Nikolowski W. 9162
Niles G. E. 9848 П
Nilsson P. E. 9695
Nishijima Y. 7272
Nitta I. 7020
Niwa K. 7121

Nizi G. 9084
Nobel J. W. 9371 П
Noether H. D. 10172
Nomoto O. 7086
Nomoto O. 7092
Nord F. F. 6922
Nordman L. 10040
Norgan E. N. 7992
Norman N. 6988
Norman V. J. 7646
Norrish R. G. W. 7223
Nørtoft T. R. 9729
Norwitz G. 7367
Nöth H. 7370
Nötl H. 9792
Novikova E. N. 7673
Novotný A. 7858
Novotný Z. 9547
Nowacki A. 8839
Noyce D. S. 7800, 7801, 7804
Nunez J. 8165
Nunez L. J. 7664
Nurse H. C. 9498
Nussbaum O. J. 8275
Nyborg P. 9775

O

Oberzill W. 8448
Obraz K. 8756
Ochiai E. 7982
Ockewitz K. 8055 Д
Oda T. 7020
Odell A. L. 7396
Oeteren-Panhäuser K. A. 8356, 8405, 8406, 8649
Ogata Y. 7217
Ogg R. A. 7194
Ohara T. 8131
Ohloff G. 8093
Ohno K. 6883
Okawara R. 8028
Olbrich H. 9513
Oldschool M. 9739
Olofsson G. 10040
Olpin H. C. 10084
Olsansky Č. 9713
Olson E. C. 8515
Onyon P. F. 10161
Opitz G. 7822
Oplatka G. 9473
Orădeanu T. 10025
Orning A. A. 7766
Orofino T. A. 10163
Ortega J. J. 7778
Ortiz Rizo M. 7958
Osburn J. O. 8281
Osgerby J. M. 8049
Osipow L. 9151
Osipow L. 9442
Oster G. 7272
Ostrowska T. 8373
Oswald W. J. 8485
Otero de la Gandara J. L. 8246
Ostrowski T. 9184
Oth J. E. M. 10177
Otto F. P. 9377 П
Ottosson R. 7656
Oughton B. M. 7021
Overberger C. G. 8001
Owen E. M. 9440

P

Pácal Z. 7469, 7470
Pack F. C. 9413
Padbury J. J. 9824 П
Paez-Pumar G. 7679
Pagani B. 7709
Paige E. G. S. 7052
Pajed I. 7729
Pakshver A. B. 10186
Pál T. 8851
Palacio Mac-Lennan J. M. 9150
Palazzo F. 9412
Palenik K. 10033
Palik F. 9769 П
Palmer H. B. 7226
Palmer J. F. 9904
Panda S. 7274
Panettiere B. R. 9524
Pangarov N. A. 7308
Pannke K. 6997
Pantelič G. 9550
Paoloni C. 8624 П
Paoloni L. 6887
Parchelo J. J. 8203
Parisis J. 8787
Paronen J. 10032
Parpia H. A. B. 9602
Parrak V. 9009
Pasedach H. 8946 П
Passerini R. 6916
Pastonesi G. 8249
Pasteur P. 8011
Pasveer A. 8487
Patel D. K. 8111
Paterson S. 7225
Patil V. S. 9407
Paton F. J. 9926
Patronis E. T. 7054
Patterson D. G. 9865 П
Pattison D. B. 7841
Pattison F. L. M. 8044
Patzsch H. 9401
Paul J. 9481
Paul R. 8147
Paul R. E. 8923 П
Paulo K. L. 7436
Pauson P. L. 8049
Payne J. H. 8341
Peake J. S. 8030
Pearce M. L. 7296
Peat S. W. 7099
Pecsok R. L. 7378
Peden D. 8459
Pedlow G. W. 8927
Peffen R. 7411
Pekarek V. 8517
Pelant V. 9180
Pelzer H. 10184
Penndorf F. 9450 П
Penner S. S. 7228
Pentimalli L. 7973
Pentland N. 7312
Pentschewa E. 7294
Peradejordi F. 6889
Pereira I. 9570
Perlin A. S. 8082
Perold G. W. 7870
Perpar M. 7699, 7727
Perry L. L. 8936 П
Peshkova V. M. 7532
Peták J. 9994
Petránek J. 7922
Peter H. 8613 П
Peter M. 6877
Peters T. J. 8922 П
Peters W. 8664, 10089
Petersen J. C. 8078
Petrikova M. N. 7553
Petri-Tonelli P. 9091
Petritz R. L. 7060
Petrov A. D. 7837
Petrov V. 8111
Petrova L. N. 7673
Petrovič J. 8810
Petru F. 7363
Petty M. A. 9050 П
Peukert H. 9776
Peyches I. 8749
Pfab W. 7403
Pfeffer P. 7458
Pfluger C. E. 7016
Phelisse J. A. 9823 П
Phil D. 9938
Philipsborn W. 8125
Phillips J. P. 7977
Phillips R. D. 8774
Philofsky H. M. 9875 П
Piatti L. 7586
Pichén M. 7642
Pichler H. 9258
Pieriedierij I. A. 8772
Pierpaoli V. 6920
Pierre B. 8257
Pilgrim F. J. 9604
Pillai S. C. 8482
Pilz W. 7658
Pinkus A. G. 6998
Pinsky J. 10166
Pinter T. 7393
Piotrovski H. L. 7464
Piper T. S. 7402
Piret E. L. 9227
Pirt S. J. 7202
Pistorious K. 9698
Pitha J. 7975
Pitra J. 8986
Plant S. G. P. 7966, 7967
Plas F. J. E. 9828 П
Plas T. 8559
Plaut M. 9104
Płazek E. 7970
Pleticha R. 7728
Pleva V. 9762.
Plieninger H. 7844
Plüghan A. 9071
Pochon M. 7043
Podder V. 9500
Poe C. F. 7049
Pokrovskii L. I. 10186
Polčin J. 7527, 10017
Poles G. 9974
Polgar N. 8179, 8180
Poli G. 9721
Politt J. 7818
Pollack A. 8411
Polyák S. 7809
Pomerantz R. 9599
Pomeroy C. D. 10131
Pominski J. 9413
Ponča E. 8517
Pontani H. 9778
Poole D. R. 7865
Poole J. L. 7492
Pop M. 7198
Popli S. P. 7928
Popovič P. 10091
Popovici S. 7198
Poppa H. 8755
Porcherot M. 8866 П
Porphyre J. A. 10019
Porretta A. 9593
Porter Q. N. 7960
Portes P. 10140
Posada-Borrero A. 7482
Posokhov E. V. 7487
Post H. W. 8031
Pottenger C. 10027
Pound R. V. 6875
Powrie W. D. 9665
Praeger S. S. 10105
Prager M. J. 7306
Pramuk F. S. 8258
Přecechtěl M. 8999
Prechtl C. 9542
Preiser H. S. 8394
Prelog V. 7808, 7809, 7881
Prelovšek D. 9996
Preuss H. 9889
Přibil R. 7524, 7583
Price C. C. 7980
Price D. P. 8422
Price F. P. 10201
Price J. A. 9824 П
Primakoff H. 6860
Primas H. 6880
Pringle W. J. S. 7653
Proctor B. E. 9599, 9664, 9697
Profft E. 8981
Proisy P. 6905
Prokš J. 9713
Protze H. G. 8723
Pruthi J. S. 9690
Ptak W. 7150
Pucci E. 9119
Puffeles M. 7567
Pulou R. 7457
Pummerer R. 7798
Pungor E. 7576, 7779
Purr A. 9644
Purucker-Nens S. 9780
Pütter R. 8964 П, 8966 П
Pyle C. 8322 П

Q

Quackenbush F. W. 9409
Quantons R. 9244
Quevauviller A. 7911
Quin L. D. 7401
Quinkert G. 8144

R

Rabizzoni A. 7382
Rabone P. 8235
Řach P. 9491
Raczyńska Z. 10034
Radak B. B. 7671
Radler F. 9648
Rădulescu G. A. 9255
Rády G. 7620
Radzitzky P. 8926 П
Pafailoff R. 7619
Rahn E. P. G. 8989
Raimond W. A. 8936 П, 8968 П
Raison C. G. 8003
Raju N. V. 8482
Ramachandran K. 9415
Ramacharyulu M. 7254
Ramaiah N. A. 7568
Raman P. S. 7983
Ramanathan V. 8178
Rama Rao G. 9603
Ramaswamy S. N. 8815
Ramel A. 7342
Ramirez Muñoz J. 7652
Rammler E. 8289
Rankine B. C. 9573
Rao G. G. 7387
Rao H. V. B. 8718
Rao M. L. B. 7395
Rao M. N. 7135
Rao M. R. K. 9300
Rao T. N. 7282
Rao U. G. K. 8815
Raşeev S. 9325
Rasi A. 8270
Rath H. 10062
Rau B. 9777
Rautala P. 6993
Rawhouser C. 8843
Ray J. D. 7194
Raybold R. L. 7057
Razouk R. I. 7337
Rea R. F. 8736
Read D. 9270
Read M. H. 7075
Reamer H. 7139
Reblin H. 8056 Д
Reddaway R. J. B. 7667
Reed T. B. 7013
Reger J. 9503
Regnault H. V. L. 8441 П
Rehfus W. 8313 Д
Reichstein T. 8116
Reichsthaler G. 9803
Reifenhauser H. 9801
Reilly W. L. 8043
Reimers H. 7534
Reininger H. 8400
Reiser H. J. 9905
Reiss H. 7153
Remia N. V. 9460
Remolu R. 8862 К
Rémond J. 9934
Rèmy L. 8395
Rentschler H. 9558, 9686
Rentz J. 9537
Reppe W. 8946 П
Resen L. 8381
Reus K. 10153 П
Revilla T. 7255
Rex J. F. 7228
Rey-Bellet H. 7404
Reynolds D. D. 9839 П
Řežábek A. 7758
Ribas I. 8170
Riccardi R. 7283
Ricci J. E. 7365
Rice M. 6875
Richard A. 9152
Richardson R. W. 8639 П
Richards J. C. 9819 П
Richmond J. C. 8762, 8763
Richter E. 8008

Richter G. 7346
Richter H. 8225
Richter H. 9062 П
Riedel L. 7109
Riedl W. 8174
Rienäcker D. 7750
Rietveld B. J. 9190
Rigaudy J. 7947, 7948
Riley H. E. 8921 П
Rio G. 7946
Riolfo R. 9952
Ripple J. W. 8736
Rips R. 7940, 8048
Risaliti A. 7973, 7974
Ritchie M. L. 9614
Ritchie P. D. 8873
Ritter K. 9755
Ritzmann 8562.
Rius Muro A. 8246
Rivière N. 9079
Rizk H. A. 6959
Robert A. 7901
Roberts C. W. 8045
Roberts E. A. H. 9739
Robertson A. 8184
Robertson R. F. S. 8569
Robins P. A. 6976
Robinson E. A. 7381
Robinson R. 7828
Robinson R. 8126
Robson W. 7683
Rochas P. 10096
Roche J. 8165
Rodic F. 8620 П
Roga B. 9206
Rogers F. E. 8040
Rogers D. A. 6908
Rogers M. T. 7017
Rogers S. S. 10179
Rogers T. H. 9273
Rohland W. 8928 П
Rohrback G. H. 8445 П
Rokosz A. 7580
Roland F. 9712
Rolfe A. C. 8590
Rolih R. J. 8052 Д
Rolke H. 8748 П
Romanoff M. 8355
Romero C. A. 7679
Rönnebeck H. 9629
Ropceanu F. 9484
Rorig K. J. 9033 П
Rose F. W. G. 7063
Rose G. R. F. 10073
Rose H. A. 7019
Rosenberg G. 9437
Rosenfelder W. J. 7884
Rosenthal A. 7819
Rosenthal D. 7214
Rosenthal I 7696
Rosenthaler L. 7654
Rosi O. 9091
Rosicky J. 9027 П
Ross J. 9446
Ross V. 7012
Rost W. J. 7969
Rostafińska D. 9215
Röth K. 9439
Rothbard D. 9249
Rothe H. 7748
Rothrock J. W. 8985
Rotini O. T. 9552
Rounds F. G. 9313
Routien J. B. 9048 П
Rouyer L. 9980 П
Rovesti P. 9142
Rowan W. J. 8229
Roy R. 7126
Rubeška I. 7651
Rubinstein M. 8663
Ruck R. 9282
Rudloff E. 8077
Rudnev N. A. 7509
Rudolph L. 9967
Rüdorff W. 7009
Ruemele T. 9154
Ruffell J. F. E. 9937
Ruiz Alonso C. 7679
Rundle R. E. 7015
Runti C. 7923
Rupp W. H. 9353 П
Ruschig H. 9024 П
Rushton H. G. 7436
Rusiecki A. 8739 К
Ruther W. E. 8366
Rutkin P. 7794
Rutle J. 8782
Rutter J. W. 7144
Ruyssen R. 9008
Rýba F. 9743

S

Saal R. N. J. 9343
Saalfeld H. 7143
El-Sabban M. Z. 6949
Sadler F. S. 9452 П
Sado A. 6885
Saegebarth K. A. 7826
Sage B. H. 7139
Saguier R. A. 9108
Saha S. K. 8187
Saji K. 7234
Sakiyama M. 8028
Salcewicz J. 9188
Salemink C. A. 8196, 8197
Salerno A. 9723
Salgado L. L. 9923
Salisbury T. E. 9932
Saller H. A. 8440 П
Salminen I. F. 9174 П
Salmon J. E. 7396
Salvo S. 9570
Salzberger A. 8403
Samné S. 7859
Samsel E. P. 7716
Samuels G. 9485
Sanchez Nievia F. 9497
Sánchez-Pedreño M. C. 7518
Sandera J. 7378
Sandonnini P. P. 9284
Sanesi M. 6961, 6963
Santos G. A. 8130
Sargent E. C. 8708
Šarhan J. 9028 П
Sarkadi D. S. 6978
Sarkanen K. 10209
Sarmousakis J. N. 7306
Sartorius R. 8555
Sasin G. S. 7681
Sasin R. 7681
Satava 9543
Saunders B. C. 8036
Sauvenier G. 7593
Săvescu V. G. 10055
Savioli F. 8706
Sawada M. 6902
Sawai I. 8754
Sayre E. V. 9171 П
Scarpella A. 10086
Scarr P. R. R. 8630
Schaal R. 7292 Д
Schaeffer W. D. 7802, 7803
Schäfer H. 7364
Schäfer W. 9607
Scharrnbeck C. 7587
Schaschl E. 8433
Scheibel E. G. 8284
Scheiber D. J. 10191
Schenck G. 8991
Schiff H. I. 7185
Schiller A. M. 9850 П
Schiller P. 7562
Schindler O. 7342
Schindler R. 6921
Schinz H. 8094, 8095
Schlesier K. J. 8779
Schlosser E. 6851
Schloβer F. 9283
Schmid H. 7823
Schmid H. 8125
Schmidlapp K. 8612 П
Schmidlin J. 8116
Schmidt F. 7028
Schmidt F. J. 7611
Schmidt G. M. J. 6901
Schmidt H. J. 7566, 9540
Schmidt K. H. 9069 П
Schmidt M. 7370
Schmidt W. 10030
Schminke W. 7665
Schmitt R. G. 9420
Schmitz-Du Mont O. 7162
Schnaible H. W. 7128
Schneeweiss R. 9628
Schneider A. 8918 П
Schneider A. 9661
Schneider J. 8606
Schneider W. 8122
Schnettler F. J. 7075
Schoeller W. 9035 П, 9036 П
Schoen K. 7972
Schoen L. 7191
Schoendoerffer 8681
Schoenfeld R. 9435
Schoenemann K. 8294
Scholes P. H. 7597
Scholz H. 8916 П
Scholz W. 8859
Schouten H. 8196
Schramm A. F. 9864 П
Schreiber H. 9818 П
Schroeder E. D. 7027
Schromek N. 8680
Schromm M. 10094
Schropshire E. Y. 8020
Schröter R. 8727
Schuerch C. 10209
Schulek E. 7631
Schulz A. 9624, 9631
Schulz E. 8703
Schulz F. 9344
Schulz G. 9398
Schulze E. A. L. 8626 П
Schulze G. R. 9321
Schulze K. L. 8486
Schultz-Grunow F. 7094
Schuster F. 9228
Schutz H. G. 9604
Schuyer J. 9190
Schwabe K. 7318
Schwalenberg A. 9467 П
Schwarberg J. E. 7598
Schwartz A. M. 9446
Schweers W. 10211
Schweiger A. 9002
Schweiter A. 9504
Schweitzoff V. 7059
Scoffone E. 8162
Scott Blair G. W. 6852
Scott C. B. 8037
Scott T. R. 7368
Scovil G. W. 7068
Scovil H. E. D. 6956
Şcehadri T. R. 8192
Šedivec V. 7668
Šedivý M. 9994
Seefelder M. 8946 П
Seeger N. V. 8940 П
Seel H. 9012
Seghezzi H. D. 8387
Segura M. A. 8639 П
Seifert E. 9818 П
Seipioni A. 9993
Sekiguchi 7530
Sękowski S. 7746
Selbo M. L. 9399
Selbo M. M. 9806
Seltzer S. 7199
Selwood P. W. 7333
Semonský M. 8124
Sempińska E. 7325
Sen A. K. 7980
Sen P. C. 8720
Senatoroff N. K. 8424
Sengbusch R. 9651
Senner P. 10062
Sen Sarma K. P. 7612
Sense K. A. 7133
Seoane E. 8170
Sergeant K. 8132
Serota L. 8648
Seshadri T. R. 8191
Sevenster P. G. 7760
Severny A. B. 7420
Seyden-Penne J. 7892
Seyferth D. 8024
Seyfried W. D. 9359 П
Shafer E. C. 7126
Shahak I. 8149
Sharp J. A. 7204
Shaw P. 8652
Shaw R. 10135
Shearer J. L. 8344
Shearman J. W. 9770 П
Shelanski H. A. 9064 П
Sheldon E. 7312
Shell J. W. 7049
Shelton J. H. 9748
Sherwood N. H. 10102
Sherwood P. W. 8878
Shideler N. T. 8402
Shimoji M. 7121
Shimokoriyama M. 8185
Shimo-oka T. 9418
Shiner V. J. 7805
Shive W. 8002
Shoppee C. W. 8109
Short H. N. 9468 П
Shuikin N. I. 7834
Shyne J. J. 9891
Sibert M. E. 8672
Sidi A. 10126
Sidlow R. 9882
Sidney A. 7241
Sierra F. 7518
Sietz F. 7213
Siewert G. 8119
Sifferlen R. 7045
Sikkeland T. 7101
Simionescu C. 10004
Simionescu I. 9555
Simmonds W. H. C. 8244
Simmons T. C. 8040
Simon A. 6951
Šimon L. 8564
Simonetta M. 6920
Simonsen S. H. 7016
Simonyi I. 7682
Simpson W. J. 9336
Sîmpâleanu E. 9556
Sims H. J. 7856
Sims R. G. 8988
Singewald A. 8612 П
Singh L. 6894
Singh R. 8718, 8720, 8770
Singh S. N. 8254
Singleton B. 8040
Sinha A. P. B. 7006
Sinha K. P. 7006
Sippel A. 9969
Sirová D. 9934
Sitaramaiah G. 7395
Sjenitzer F. 8215
Sjöquist J. 7685
Skadhauge K. 8460
Skerrey E. W. 8389
Skibniewski C. 9511
Skinner C. G. 8002
Skowronska A. 8038
Skřivánek J. 8213
Slater C. A. 9535
Slater G. P. 7819
Slates H. L. 8114
Slaviček E. 9472
Slávik I. 9989, 9990
Slavik J. 7206
Slawson H. H. 9121
Slaymaker S. C. 6944
Slayter R. S. 8316 П
Sleicher C. A. 8253
Slezak F. B. 7840
Slim J. 7875
Şmal Z. 7526
Šmečka V. 8999
Smialowski M. 7313
Smialowski M. 8373
Smid J. 7829
Smit M. C. 6952
Smit W. M. 7339
Smith A. C. 7993
Smith B. 7659
Smith B. F. 9497
Smith B. I. 9237 П
Smith C. W. 8492
Smith E. A. 9178 П
Smith E. E. 9337
Smith J. M. 7128

Smith J. W. 8256
Smith L. I. 7854
Smith N. C. S. 8533
Smith P. 8652
Smith R. J. 9600
Smith R. L. 9352 П
Smith V. G. 7144
Smith W. 7820
Smits E. C. 8566
Snell F. D. 9442
Snell W. A. 8658
Snelders H. A. M. 8301
Snellman O. 7656
Śniezek U. 8883
Šnobl D. 7786
Snow R. B. 8712
Snyder H. R. 7989
Snyder R. H. 8900 П
Sobin B. A. 9048 П
Socha J. 8661
Söder W. 9798
Söderberg B. 9984
Sokolowa E. B. 7837
Solanet P. 8320 П
Solms J. 9502
Somidevamma G. 7387
Sommer J. 10134
Sommer L. H. 8033
Songa T. 8883
Sondheimer F. 8102
Soneda S. 8488
Souci S. W. 9750
Soulé J. L. 9207
Southworth J. 9224
Špačková A. 7651
Spacu G. 7384
Spacu P. 7384
Spada A. 8181
Spálenka M. 7639
Spänig H. 8950 П
Spanyer J. W. 9509
Sparks R. S. 8040
Spazier 9800
Speck R. M. 9134 П
Sperling H. 7444
Spickett R. G. W. 9408, 9671
Spiesecke H. 6938, 6945
Spiker L. R. 8490
Spinks J. W. T. 7819
Spinner S. 8751
Spirescu G. 7219
Splítek R. 7575
Spoor H. 7026
Sprague R. H. 6924
Sprung J. A. 9176 П
Spund W. 9908
Spurný Z. 7266
Spurr O. K. 10177
Squires J. A. 9671
Sreenivasan A. 9411
Srivastava G. P. 6955
Srivastava S. N. 7136
Stanton G. W. 9860 П
Stacey M. 8086
Stacy G. W. 7943
Stander M. 8394
Stanek J. 6969
Stanier H. 9366 П
Stanley C. W. 7102
Stanley W. L. 7690
Stannett V. 7208
Stark W. 7704
Stárka L. 7965
Stárková B. 7965
Stasiński W. 10034
Staudinger H. 10154
Stavitzkaia T. S. 8271
Stavrovskaya V. I. 7979
Steber M. 7847
Steenberg Knudsen E. 9587
Stefanovic G. 7945
Stefanowa M. 9740
Stehling K. R. 9299
Stein L. 9024 П
Stein S. 9438
Steinberg G. M. 7199
Steinberg M. A. 8672
Steinberger R. 7229
Steiner G. 9733
Steinherz H. A. 8444 П
Steinle H. 9326
Stender W. 8129
Stephens R. 8047
Sterba M. J. 9270
Sterling C. 9647
Stettbacher A. 9305
Stetter H. 7851
Steube A. 8653
Stevens T. E. 8060 Д
Stevens V. L. 7516
Stevenson R. 7141
Steward O. W. 8033
Stewart J. M. 7894
Stewart K. M. G. 8662
Stewart R. 7205
Stiehl K. 10153 П
Stoch L. 8801
Stock F. G. 8997
Stoffel C. 8392
Stohlmann H. 7730
Stoll H. W. 8327
Stone R. L. 8679
Stoop G. 9766 П
Storey G. R. 9269
Storrar T. 9495
Štota Z. 9118
Stouffer L. 8954
Strachan C. C. 9673
Strandberg M. W. P. 6877
Straniero D. 9650
Straub W. F. 9768 П
Strauss G. 8069 Д
Street J. C. 9310
Streitwieser A. 7802, 7803
Stroh R. 7917
Strong E. 9898
Strotzer E. 9063 П
Strouts C. R. N. 8544 К
Strunz H. 7431, 7432
Stuart-Webb I. A. 8111
Studebaker M. L. 9943
Stuetz D. E. 8077
Sturgeon B. 8111
Suarez M. L. 7722
Suarez S. N. 7679
Subrahmanyam P. V. R. 8482
Subrahmanyan V. 9602, 9603
Suchanek L. 7902
Sudario E. 9684
Suen Tzeng Jiueq 9849 П, 9850 П
Suetaka W. 6963
Sugasawa S. 8015
Sugawara T. 9285
Sugihara J. M. 8078
Suits C. 7787 П
Šulc D. 9687
Sullivan P. J. 9341
Sulser H. 9606
Sumi M. 8096
Summers G. H. R. 8107, 8109
Sumner J. A. 8274
Sundheim B. R. 7295
Sunner S. 8182
Superceanu C. 7467
Surowisk W. 8399
Suβ F. 9693
Suter H. 9717
Sutherland G. B. B. M. 6947
Sutherland G. S. 9303
Suzuki J. I. 9749
Svantesson N. L. 6859
Svensson M. 7409
Svoboda V. 9933
Swalin R. A. 7002
Swami D. R. 7135
Swaminathan M. 9602, 9603
Swan J. D. 7666
Swanekamp F. W. 7075
Swayampati D. R. 8065 Д
Swenson J. S. 7854
Swidler R. 7199
Sy M. 8063 Д
Szabó D. 8135
Szabó 7736
Szabolcs J. 8135
Szczygieł Z. 8601
Szent-Gyorgui A. E. 9059 П
Szklarska-Śmiałowska Z. 7313
Szuba J. 8883
Szulc J. 9489
Szwarc M. 7208, 7829
Szyroki Z. 8283

T

Tajkowski E. C. 8690
Takagi Y. 7217
Takai H. 9402
Takatsugi H. 10196
Takeda K. 8120
Talbot F. D. F. 9256
Talik Z. 7970
Tanaka H. 7108
Tanida H. 7982
Tanner E. M. 7992
Tanner H. 7542
Tanner H. 9558, 9564, 9686
Tanner W. B. 9817 П
Tanzóla W. A. 8472
Tar I. 7352
Tarasiejska Z. 7999
Tardieu P. 7947
Tarr H. L. A. 9733
Tarte P. 6937
Tatchell A. R. 9536
Tatevsky V. M. 7744
Tatlow J. C. 8047
Taub D. 8115
Tauer K. J. 7114
Tausig F. 9749
Taylor E. C. 8008
Taylor E. H. 7247
Taylor T. I. 7214
Tchelitcheff S. 8147, 8923 П
Tedeschi E. 6954
Teichmann L. 10109
Teindl J. 8385
Teitel R. J. 8672
Tellez-Plasencia H. 6870
Templeton H. E. 8892 П
Tenfält E. 8957
Teodorescu S. C. 9556
Terek L. 9493
Ter Linden A. J. 9254
Terres E. 7175
Tesiorowski E. 9184
Testorelli A. 9108
Thadeu D. 7425
Thain E. M. 9046 П
Theilacker W. 6970
Thilo E. 8617 П
Tholsdrup C. E. 9454
Thomas A. T. 9509
Thomas B. 9627
Thomas W. M. 9824 П
Thompson C. N. 9328
Thompson W. B. 6858
Thomson A. G. 8431
Thomson C. H. 7265
Thormann H. U. 9706
Thorpe D. H. 7860
Thorpe E. F. J. 9408
Thring E. H. 8263
Thring M. W. 9265
Tiebel W. 9724
Tiedje J. L. 9272, 9279
Tighe N. J. 8762, 8763
Tilak B. D. 7963
Tiller W. A. 7144
Tilton G. R. 7435
Ting Tsuan wu 7107
Ting Yin-ju 7335
Tipper C. F. H. 7869
Tiptsova V. G. 7532
Tischer R. G. 9590
Tiwari B. D. 7473
Tobolsky A. V. 10182, 10194
Toby S. 7185
Todd S. S. 7125
Todes O. M. 7355
Toga T. 8096
Tokár G. 7682
Toker B. 10002
Tölgyessy J. 7562
Tolhoek H. A. 6856
Tom T. B. 9307
Toman M. 9118
Tomlinson M. L. 7967
Tomoda M. 8088
Tömörkény E. 10204
Tonutti E. 9036 П
Toombs R. B. 9246
Toppel B. J. 6855
Torke E. 9978 П
Toscani V. 9051 П
Touchin H. R. 10202
Tourky A. R. 6959
Toussaint J. 7024
Towne W. W. 8484
Townend D. T. A. 9231
Toyama Y. 9402, 9418
Trandafirescu G. 7219
Trapmann H. 7847
Trávniček Z. 9965
Traynard P. 7901
Trčka V. 8123
Treharne E. D. 9182
Treiber H. 9702
Treybal R. E. 8234
Tribus M. 8253
Trifu I. 9741, 9745
Trnka J. 8764 К
Trojer F. 8731
Tsatsas G. 7911, 7912
Tsuboi M. 6947, 10157
Tschinkel J. G. 7115
Tsuchida M. 7217
Tsutsui M. 7383
Tsutsumi K. 6902
Tubbs B. H. 9859 П
Tucker H. T. 7303
Tukało J. 8814
Tulin V. I. 7744
Tullen P. 8092
Turco A. 8162
Turnbull R. B. 8418
Turner W. F. 9865 П
Turova-Polak M. B. 7257
Tuttle O. F. 7158
Tvede M. 10052
Tyabin N. V. 7349
Tybor J. 8790
Tyrrell H. J. V. 7276

U

Ubbelohde A. R. 7149
Uebersfeld J. 7073
Ugi I. 7821
Uhlig P. 8331
Ulm R. G. 9295
Ulrich P. 10077
Ulrich R. 9696
Umblia E. J. 8626 П
Unruh C. C. 7993
Urakami C. 7712
Urbánski T. 7880
Urech H. J. 7808
Urion E. 7206
Ussar M. 8268
Uyeda S. 7982

V

Vahtras K. 7481
Van Allan J. A. 9174 П
Van Bemst A. 7166
Vandamme L. 9980 П
Vanden-Bosch J. C. 9772 П
Vandenheuvel F. A. 9427
Vandjel V. 7945
Van Dongen J. R. J. 9254
Vaničková E. 7680
Van Ness H. C. 7128
Vannier S. H. 7690
Vanpée M. 9311
Van Rysselberghe P. 7293
Van Sant P. W. 9263
Van Uitert L. G. 7075

Van Winkle J. L. 8913 П
Varde M. S. 7572
Varga D. 8846
Varga S. 10158
Várkony R. 9288
Varma J. P. 8193
Vašatko J. 9476
Vasiliu G. 8982
Večeřa M. 7922
Veer W. L. C. 9047 П
Vejdělek Z. J. 8123
Vektaris B. 8794
Velluz L. 8112
Vélon P. 9165
Venkataraman K. 8178
Venkiteswaran M. R. 7963, 8963
Venkob Rao S. 9415
Verhage A. 7701
Verkade P. E. 7997
Verma G. 9397
Verona O. 9561
Vešovič B. 10066, 10110
Vetter R. 9508
Vichnievsky R. 9298
Vickerstaff T. 10082
Vidan M. 8603
Vigneul E. 10103
Vijmenga H. G. 9047 П
Viktora E. 8721
Villalba G. 7679
Villiere A. 9383
Vincent M. C. 9006
Vinogradov G. V. 7349
Violette J. 10016
Viotto F. 9089
Vir D. 8770
Vishnu 7568
Vitale P. T. 9446
Vítovec J. 7758
Vizern J. 9405
Vlášek Z. 7651
Vodar B. 6869
Vodier J. 9138
Vodonik J. L. 9976
Vogel E. 8779
Vogel H. A. 9841 П
Volke J. 7324
Vondráček M. 9051 П
Vonesch E. E. 7677
Vora V. C. 7928
Voreck W. E. 9267
Vostrovský J. 8564
Vries D. A. 7064
Vries G. H. 9478
Vucht H. A. 9190
Vukčević-Kovačević V. 7719, 7726
Vulterin V. 9534
Vyas G. N. 7926
Vyse J. 8709
Vystrčil A. 7965

W

Wacek A. 10210
Wagner 10075
Wagner A. 8089
Wagner G. 7715
Wagner H. 8990
Wagner W. K. 8818
Wailes P. C. 8152
Wainwright R. M. 8422, 8429
Wakefield Z. T. 7129
Walendziak L. 7526
Walker D. A. 7869
Walker J. 6976
Wall L. A. 7193
Wallis T. E. 8471
Walter L. 10038
Walz 8852
Wanklyn J. N. 8364
Wapler D. 9907
Ward F. N. 7500
Ward J. B. 9408, 9671
Warnant J. 8112
Warren G. E. 9367 П
Wartenpfuhl F. 7348
Wasilewski Z. 9676
Watanabe D. 7032
Waterman H. I. 7091, 7827, 9340
Watson K. M. 9352 П
Watt G. W. 8880
Watt J. A. C. 10099
Watters J. I. 7374
Waugh J. S. 7044
Weber F. 10059
Weber H. 8885 П
Weber J. H. 8584
Webre A. L. 9480
Węclewska M. 7642
Wegerle D. 8164
Wegler R. 9133 П
Weichardt H. 8523
Weigel K. 9890, 10098
Weiler K. A. 7463
Weil-Marchand A. 6953, 7033
Weingaertner E. 7254
Weingarten H. I. 7800, 7801, 7804
Weinstein N. J. 8214
Weitzel G. 9061 П
Weisbart H. 9707
Weise E. 7364
Weiss K. 7069
Weiss M. J. 8908 П
Weiss R. J. 7114
Weissenberg G. 8768 П
Weissman J. 9298
Weissmann S. 6992
Weisz H. 7558
Weisz T. 9002
Wellman J. W. 9833 П, 9836 П—9838 П
Wells F. V. 9167 П
Weltzien W. 10104
Welz H. 8901 П
Wemelle R. 9444
Wendler N. L. 8114, 8115
Wepster B. M. 7997
Werner E. G. G. 8925 П
Werner K. 10153 П
Weron H. 8511
West T. S. 7537
Westerback S. 7376
Westland L. 6966
West-Oram F. G. 8590
Westwater J. W. 8258
Wettstein A. 8116
Wever G. 10039
Veyker R. G. 8953 П
Whalley W. B. 8184
Wheeler R. W. 9310
Wheelock G. L. 9816 П
White C. E. 7585
White R. G. 9227
Whitehead H. R. 9722
Whiting M. C. 8152
Whitman C. I. 7359
Whitman N. E. 7594
Whittemore O. J. 8746 П
Whyte D. D. 9469 П
Wiberg E. 7370
Wiberg K. B. 7826
Wicke E. 7233, 7246
Wicklatz J. E. 9853 П
Widmer G. 9917 П
Wiebe A. K. 10008
Wiedman J. A. 8228
Wieninger L. 9486
Wild J. H. 7953
Wilder G. R. 8064 Д
Wildman W. C. 8127
Wildtgrube G. 7899
Wiley R. H. 6944, 8007
Wilkie K. C. B. 8090
Wilkinson D. H. 6855
Wilkinson G. 6930
Wilkinson J. M. 8927 П
Willard J. E. 7269
Willemart R. 9007
Willersinn H. 7213
Willfang G. B. 8905 П
Williams E. W. 9657
Williams F. 7436
Willams G. C. 7236
Williams J. 9614
Williams R. B. 7138
Willich R. K. 9433
Wilputte R. 7959
Wilson W. A. 9267
Wilson W. J. 7579
Winch B. 6964
Winding S. 9810
Wing A. B. 7025
Winkler J. 8828
Winsauer K. 7676
Winstein S. 7806, 7807
Winter E. 7563
Wintergerst S. 9791
Winternitz P. F. 7365
Wintersberger K. 8611 П
Winzeler H. 6863
Winzen W. 7573
Wirshing R. J. 8379
Wirth G. 8212
Wismar I. D. 8014
Withers J. G. 9301
Witkowski A. 7096
Witt N. F. 7049
Witte J. 7821
Wittenberg D. 8022
Wittig G. 8022
Wittmann A. 7011
Wittmann E. 8871
Wofenbarger D. O. 9097
Wojnowska H. 7880
Wolf J. 8825
Wolf M. 9611
Wolfe A. C. 9943
Wolock I. 10175
Wong F. F. 9678
Wood J. 10084
Wood L. G. 9318
Wood P. M. 9772 П
Woodburn H. M. 7860
Woodfine B. C. 8369
Woodland P. C. 9859 П
Woollett A. H. 10156
Worsøe-Schidt P. 8255
Wowe F. J. 9853 П
Wright C. F. 6966
Wright J. B. 7843
Wrischer M. 6999
Wunderlich H. 9023 П
Wunderlich K. 8023
Wurz E. 10007
Wurz O. 10007
Wyckoff R. W. G. 7035
Wyczałkowska W. 7554
Wyly L. D. 7054
Wyman G. M. 6908
Wynn R. W. 8927 П

X

Xuong N. D. 7985, 8048

Y

Yamamura S. S. 7520
Yackel E. C. 9174 П
Yagi S. 7232
Yamada N. 7187
Yanagimoto M. 8243
Yates B. 7113
Yeh Ping-Hsien 9141
Yokokawa T. 7121
Yokoyama T. 8243
Yoshino T. 6975
Young H. H. 9451 П
Young W. Y. 9245
Yung N. 8159

Z

Zabowski J. 8504
Zack J. E. 7989
Zagórski Z. 7546, 7595, 8994
Zaheer S. H. 9204
Zaheer S. H. 9415
Zahlbruckner 8744 П
Zahn H. 7026, 7028, 8164
Zahnstecher L. W. 9268
Zahodnick J. 8393
Zange E. 7793
Zapp E. 7576
Zaremba J. 7570
Zauli C. 6884
Závorka J. 7363
Zazurca Lopez G. 7732
Zderič J. A. 8146
Zee H. 8479
Zeelenberg A. P. 7223
Zeisler F. 10210
Zeiss H. H. 7383
Zeitsman C. F. 8857
Zelikman S. G. 10164
Zeller P. 8198
Žemlička J. 7651
Zenner G. H. 9379 П
Žerdik M. 10106
Zerweck W. 8623 П
Ziegler E. 7899
Ziegler K. 8876
Zielínski A. Z. 7738, 8283
Ziemba J. V. 9725
Zikán V. 8124
Zilkha A. 8149
Zimbauer K. 10076
Zimm B. H. 10201
Zinner G. 7663, 7868
Zirin H. 7419
Zivkovic D. 8018
Živković H. 7726
Zneimer J. E. 8693
Zomosa Rojas A. 9247
Zook H. D. 7820
Zorio N. 9484
Zorn 8979
Zubčenko D. 8457
Zuber H. 8164
Zuliani G. 8655
Zweifel G. 8079
Zywiel J. 9553

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Accumulatorenfabrik Akt. Ges. 9868
Air Liquide Soc. Anon pour l'Etude et l'Exploitation des procédés Georges Claude 9185
Akta Werke Akt. Ges. Chemische Fabrik 9016
Akt. Ges. Separator 9771
Alle T. 10152
Allied Chemical & Dye Corp. 8888
American Cyanamid Co. 8908, 8936, 8953, 8968, 9045, 9049, 9050, 9824, 9845, 9849, 9850, 9865, 9873
American Patents Corp. 9977
American Viscose Corp. 9861
Armour and Co. 9059
Arvey Corp. 8909
Badische Anilin-& Soda-Fabrik Akt. Ges. 7356, 8611, 8886, 8887, 8916, 8928, 8946, 8950
Barth K. 10113
Baxter Lab , Inc. 9068
Bayerl A. 10045, 10047
Benckiser J. A., G. m. b. H. 9465
Bierre M. A. 9462
Bittmann W. 8443
Boehringer C. F. & Soehne Ges. 9022
Boehringer C. H. Sohn 8949
British Celanese Ltd 8898
British Thomson-Houston Co. Ltd 8627
Bureau van Tongeren N. V. 9354
Burroughs Wellcome and Co. (Aust.) Ltd 9021
Burton W. E. 9958
California Research Corp. 8445
Cassella Farbwerke Mainkur Akt. Ges. 8623, 8965, 8969
Cellulose Development Corp., Ltd. 10046
Chandler R. C. 9765
Chas. Pfizer & Co. Inc. 9048
Chemiebau Dr. A. Zieren G. m. b. H. 8593
Chemie Grünenthal G. m. b. H. 8929
Chemische Fabrik Grunau 9466
Chemische Verwertungs G. m. b. H. 9457
Chemische Werke Hüls Akt. Ges. 8885
Chemstrand Corp. 9822
Chloride Electrical Storage Co. Ltd. 9872
Ciba Akt. Ges. 9058, 9917
Cie des lampes 8627
Cie de produits chimiques et électrométallurgiques 8618
Cilag Akt. Ges. 9025, 9137
Commonwealth Engineering Co. 8442, 9916
Continental Oil Co. 9369
Courtaulds Ltd 9979
De Groote M. 9840
DEHYDAG Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H. 9919
Detrex Corp. 8676
Deutsche Gold und Silberscheideanstalt Vorm. Roessler 9811, 9827, 10153
Diamond Alkali Co. 8767
Distillers Co. Ltd 9032, 9034, 9913
Dohnal M. 9051
Dornow A. und Eichholtz H. 9018
Dow Chemical Co. 8895, 9859, 9860, 9866
Dow Corning Corp. 9857
Draiswerke G. m. b. H. 8317
Du Pont de Nemours E. I. and Co. 8322, 8893, 8904, 9817, 9819, 9856, 9867, 9915, 10050
Eastman Kodak Co. 8902, 9171, 9173—9175, 9454, 9820, 9821, 9826, 9833—9839
Electric & Musical Industries Ltd 8628
Electro-Chemical Engineering & Meg. Co. 9846
Entreprise René et Jean Moritz 8320
Esperis Soc. Anon. 9166
Esso Research and Engineering Co. 8315, 8638, 8639, 8892, 8922, 9237, 9240, 9353, 9355, 9359
Ethicon Suture Lab. Inc. 9066
Ets Fournier-Ferrier 9464
Fanta P. E. 8945
Farbenfabriken Bayer Akt. Ges. 8547, 8897, 8901, 8964, 8966, 9133, 9925, 10116, 10151
Farbenfabrik Wolfen 8617, 9467
Farbwerke Hoechst Akt. Ges. Vormals Meister Lucius & Brüning 8932—8935, 9024, 9069, 10114
Frediani H. A. 8353
Fritzsche E. 9358
Gay E. H. 9177
Gaz de France 8508
General Aniline & Film Corp. 8927, 8944, 9064, 9176, 10120
General Electric Co. 7787
General Mills, Inc. 9844
Gerlich H. 9842
Gevaert Photo-Producten N. V. 9172
G. O. C. H. Santesson 8610
Gödecke & Co. Chemische Fabrik Akt. Ges. 9063
Goodrich B. F. Co. 9814, 9816
Goodyear Tire & Rubber Co. 8940
Grimm H. G. 9773
Gulf Research & Development Co. 9351
Haffner E. 8743
Hagglund E. K. M. 10044
Heischling A. 8625
Hercules Powder Co. 8915, 9134, 10049
Heyert J. P. 9918
Hilfsgemeinschaft zur Linderung der Not 9035
Hoffmann La Roche Inc. 9030
Höfling W. 9376
Houdry Process Corp. 9362
Hydrocarbon Research, Inc. 9360
Hygienic Commercial Co. 9586
Imhausen & Co. G. m. b. H. 9061
Imperial Chemical Industries, Ltd 8572, 8652, 8967, 9863, 9957
Institut Français du Petrole, des Carburants et Lubrifiants 8926
Institut de Recherches pour les Huiles et Olcagineux 9044
Jackson and Church Co. 10048
Jalbert J. H. 8352
Janker R. 9179
Jean E. 9767
Jelinek J. 8924
J. G. P. A. W. 8744
Johnson S. C. Son, Inc. 9843
Justi H. D. & Son, Inc. 9067
Kellogg M. W. Co. 9912
Kereszty és Wolf 9019
Key & Kramer Asphaet Ruberoid N. V. 9920
Knapsack-Griesheim Akt. Ges. 8620
Knoll Akt. Ges. Chemische Fabriken 8917, 9040
Koch Engineering Co. Inc. 8321
Kodak (A/asia) Pty. Ltd 9855
Kodak-Pathé 9178
Koppers H. Ges. 9238
Lab. de Biochimie et Organotherapie Nouvelles «B. O. N.» 9065
Lab. Leurquin 9458
Lemardeley J. E. L. 9461
Levey F. H. Co. Inc. 10119
Lockheed Aircraft Corp. 9874
Lummus Co. 9364
Maihak Akt. Ges. 8351
Maly J. 9373
Mathieson Chemical Corp. 8899
Matholin Corp. 8588
Merck & Co. 9042
Metallgeselschaft Akt. Ges. 8582, 8615, 8642
Mine Safety Appliances Co. 8549
Monsanto Chemical Co. 9136, 9848
Montecatini Soc. Gen per l'Industria Mineralia e Chemica 8633
Moreau R. G. 8319
Moulinge et Retorderie de Chavanoz 9980
Mühlenbau und Industrie G. m. b. H. 9450
National Research Development Corp. 9046
Nepera Chemical Co. Inc. 9038
Nestler A. 9847
Northern Dairey Engineers Ltd 9770
Norton Co. 8746
N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij 9356, 9374, 9378, 9813, 9830—9832
N. V. Koninklijke Stearine Kaarsenfabrieken «Gouda-Apollo» 9456
N. V. Philips'Gloeilampen Fabrieken 9043
Organon N. V. 9047
Oxirane Ltd 9829
Palik F. 9769
Parke, Davis & Co. 9014
Permutit Co., Ltd 9870
Petrocarbon Ltd 9812
Pfizer C. & Co., Inc. 9052
Phillips Petroleum Co. 9370, 9853, 9854
Phrix Werke Akt. Ges. 9978
Pittsburgh Plate Glass Co. 9841
Plas F. J. F. 9828
Porcherot M. 8866
Pritchett & Gold Co., Ltd 9869
Procter and Gamble Co. 9469
Regnault H. V. L. 8441
Reynolds Metals Co. 9914
Rohm & Haas Co. 8896, 8948, 9818, 9825
Rolke H. 8748
Ruhrchemie Akt. Ges. 9363
Remianca S. p. A. 8624
Sadolin & Holmblad A. S. 8869
Schering Corp. 9057, 9062
Schramm A. F. 9864
Searle G. D. & Co. 8943, 9033, 9039
Selas Corp. of America 8318
Severočeské tukové závody národni pódnik 9453
Sharples Corp. 9452
Shell Development Co. 8913, 8925, 9367, 9371, 9372, 9468
Sinclair Refining Co. 9352
Slayter R. S. 8316
Soc. An. d'Exploitation des Papeteries L. Lacroix. 9774
Soc. Generale d'Explosifs «Cheddites» 9186
Socony Mobil Oil Co. Inc. 9361, 9377, 9380
Socony-Vacuum Oil. Co., Incorp. 8641
Soc. des Usines Chimiques Rhone- Poulenc 8891, 8920, 8923, 9031, 9823
Solvay & Cie 8930
SPOFA, Spojené farmaceutické zavody narodni podnik 9028
Spojene farmaceuticke zavody narodni podnik 9027
Spumalit-Anstalt 9851
Standard Oil Co. 8906
Standard Oil Development Co. 8635, 8637, 8640, 9365, 9375, 9956

Stauffer Chemical Co. 9135
Stoop G. 9766
Straub W. F. and Co. 9768
Suddeutsche Kalkstick-stoffwerke Akt. Ges. 8589
Sun Oil Co. 8918, 9368
Svenska Cellulosa AB. 10051
Swift and Co. 9451, 9772
Taeschner and Co. 9060
Telefon AB L. M. Ericsson 8626
Texaco Development Co. 9242
Texas Co. 8937
Tonutli E. 9036
Unilever Ltd 9463
Union Carbide Canada Ltd 9379
Union Carbide and Carbon 8921
Union Chimique Belge. Soc. Anon. 9455
Union Oil Co. of California 8634
Universal Oil Products Co. 8616, 9357
University of Illinois Foundation 8745
Upjohn Co. 9053, 9054, 9055, 9056
U.S.A., U. S. Atomic Energy Commission 8440
U. S. Rubber Co. 8900, 9815
Vereinigte Aluminium-Werke Akt. Ges. 8614
Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt. Ges. 8931
Vereinigte Kaliwerke Salzdetfurth Akt. Ges. 8613
Visking Corp. 9877
Wells F. V. 9167
Westinghouse Electric Corp. 8444, 9875
Willfang G. B. 8905
Wingfoot Corp. 9852
Winterschall Akt. Ges. 8612
Wunderlich H. 9023

АДЗИ-но-мото кабусики кайся 8907
Асаси гарасу кабусики кайся 8910
Асахи касэй когё кабусики кайся 8551, 8621
Гоё зародзоиру когё кабусики кайся 8548
Дайнихон сэйяку кабусики кайся 9017
Еситоми сэйяку кабусики кайся 8942
Кагаку кэнкюсё кабусики кайся 8938, 9029
Кадзивара М. 8747
Камино Т. 8766
Каэрияма Р. 8550
Кёва хакко когё кабусики кайся 9858
Когё гидзюцу интё 8636, 8675, 8919, 9241
Кувата Ц. 8685
Мицубиси касэй когё кабусики кайся 8890, 8903
Мицуи кагаку когё кабусики кайся 8941
Нагаи С. 8865
Найто Т. 8673
Накамура Г. 9871
Накамура 8868
Нисикава К. 8546
Нихон дэнко кабусики кайся 8622
Нихон кабайдо когё кабусики кайся 8894
Нихон когё кабусики кайся 8674
Нихонсода кабусики кайся 9015
Нихон сэмбай кося 8914
Сибата Н. 8323
Симадзаки С. 9239
Симадзу сэйса кусе кабусики кайся 7789
Сумитоно кагаку когё кабусики кайся 10115, 10117
Такатори Е. 8939
Такатори К. 8952
Такуми Й. 8867
Такэда якухин коге кабусики кайся 8951
Танабэ сэйяку кабусики кайся 8947, 9041
Тоа дэмпа когё кабусики кайся 7790
Тоётитана когё кабусики кайся 8619
Токио дэнки кагаку когё кабусики кайся 8742
Токио сибаура дэнки кабусики кайся 8911, 8912
Тюгаи сэйяку кабусики кайся 9026
Фудзи кагаку когё кабусики кайся 9020
Фудзикура дэнки кабусики кайся 9876
Хаяси М. 9862
Хигути К. 9243
Хитати сэйсакусё кабусики кайся 8765
Шойлер В. 9037
Ямато Б. кабусики кайся 10118
Ясиро Ю. 7788

Технический редактор *Р. М. Денисова*

Подписано к печати 18/II 1958 г. Формат бумаги 84×108/16. Тираж 3400+775 отд. отт. Заказ 42
Бум. л. 16 Печ. л. 52,48 Уч.-изд. л. 96

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

36

REFERATIVNYI ZHURNAL KHIMIYA

EDITOR *V. V. Serpinsky*

EDITORIAL BOARD: *D. A. Bochvar, V. V. Kafarov, W. L. Kretovich, D. N. Kursanov, K. S. Topchiev, N. A. Fuchs*

EXECUTIVE SECRETARY *E. A. Terentyeva*

CONTENTS

GENERAL 1

PHYSICAL CHEMISTRY
- General 2
- Some Subatomic Phenomena 3
- Atom 4
- Molecule. Chemical Bond 5
- Crystals 23
- Liquids. Amorphous Substances. Gases . . . 35
- Radiochemistry. Isotopes 36
- Thermodynamics. Thermochemistry. Equilibria. Physico-Chemical Analysis. Phase Transitions 37
- Kinetics. Combustion. Explosions. Topochemistry. Catalysis 46
- Radiation Chemistry. Photochemistry. Theory of Photographic Process . . . . . .
- Solutions. Theory of Acids and Bases . . .
- Electrochemistry . . . .
- Surface Phenomena. Adsorption. Chromatography. Ion Exchange. 68
- Colloid Chemistry. Disperse Systems 71

INORGANIC CHEMISTRY. COMPLEX COMPOUNDS . . . 73

COSMOCHEMISTRY.GEOCHEMISTRY.HYDROCHEMISTRY 81

ANALYTICAL CHEMISTRY
- General 91
- Analysis of Inorganic Substances 99
- Analysis of Organic Substances 112

LABORATORY EQUIPMENT. INSTRUMENTATION . . 125

ORGANIC CHEMISTRY
- Theoretical Organic Chemistry 131
- Organic Synthesis 142
- Natural Compounds and Their Synthetic Analogues 205

CHEMICAL TECHNOLOGY. CHEMICAL PRODUCTS AND THEIR APPLICATIONS
- General 239
- Chemical Engineering 239
- Instruments and Automation 251
- Corrosion. Corrosion Control 255
- Water Treatment. Sewage 270
- Safety and Sanitation 277
- Chemical and Technological Aspects of the Nuclear Industry 282
- Elements. Oxydes. Mineral Acids, Bases, Salts 284
- Fertilizers . . . . —
- Luminescent Materials 289
- Catalysts and Sorbents 290
- Electrochemical Industries. Electroplating. Galvanic Cells. 291
- Ceramics. Glass. Binding Materials. Concrete 295
- Production and Separation of Gases 318
- Industrial Organic Synthesis 319
- Industrial Synthesis of Dyes 336
- Pharmaceutical. Vitamines. Antibiotics . . . 339
- Pesticides 354
- Perfumes and Cosmetics. Essential Oils . . . 361
- Photographic Materials 364
- Explosives. Pyrotechnical Compounds. Chemical Defence Agents. 367
- Chemical Processing of Solid Fossil Fuels . . 367
- Chemical Processing of Natural Gases and Petroleum. Motor and Rocket Fuels. Lubricants 374
- Chemical Wood Products. Hydrolysis Industry 393
- Fats and Oils. Waxes. Soaps and Detergents. Flotation Agents 395
- Carbohydrates and Their Processing 404
- Fermentation Industry 409
- Food Industry 416
- Synthetic Polymers. Plastics 436
- Lacquers. Paints. Coatings 449
- Caoutchouc, Natural and Synthetic. Rubber. 454
- Artificial and Synthetic Fibres 459
- Cellulose and Its Derivatives. Paper 462
- Dying and Chemical Treatment of Textile Materials 469
- Leather. Fur. Gelatine. Tanning Materials. Industrial Proteins. 480

HIGH POLYMER CHEMISTRY 484

NEW BOOKS . . . . —

AUTHOR INDEX 495

INDEX OF PATENTEES 416

Editorial Office: Moscow D-219, Baltijsky poselok, 42-B

Цена 31 р. 50 к.

Printed in the USSR